Série E
N° d'ordre :
66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. WEIL

Ancien élève de l'École Normale Supérieure.
Agrégé de l'Université.

1re THÈSE. — Propriétés magnétiques des solutions liquides de métaux de transition de la famille du fer. Description d'un appareil de mesures ferromagnétiques : application a la mesure du champ coercitif du cobalt pulvérisé.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Novembre 1941, devant la Commission d'examen.

MM. G. FOËX ..... *Président.*
A. KIRRMANN.... } *Examinateurs.*
L. NÉEL..... }

GRENOBLE
IMPRIMERIE ALLIER PÈRE ET FILS
26, cours Jean-Jaurès, 26

1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543524_0144

Série E
N° d'ordre :
66

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. L. WEIL

Ancien élève de l'École Normale Supérieure.
Agrégé de l'Université.

1re THÈSE. — Propriétés magnétiques des solutions liquides de métaux de transition de la famille du fer. Description d'un appareil de mesures ferromagnétiques : application a la mesure du champ coercitif du cobalt pulvérisé.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Novembre 1941, devant la Commission d'examen.

MM. G. FOËX ..... *Président.*
A. KIRRMANN .... } *Examinateurs.*
L. NÉEL ..... }

GRENOBLE
IMPRIMERIE ALLIER PÈRE ET FILS
26, cours Jean-Jaurès, 26

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen :

A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire :

E. BATAILLON.

Professeurs honoraires :

E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, C. HOUARD, E. DE MARGERIE, G. RIBAUD, R. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER.....	Physique générale.
E. TERROINE.....	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT..	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.....	Géologie et Paléontologie.
P. DE BEAUCHAMP..	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE.....	Biologie générale.
R. ROMANN.....	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.....	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN.....	Chimie organique.
H. WEISS.....	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL.....	Physique générale.
G. HUGEL.....	Chimie du pétrole.
R. HOCART.....	Minéralogie.
A. ROUSSEL.....	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET.....	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN.....	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE...	Botanique.
H. FORESTIER.....	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.....	Physique du Globe.
CH. SADRON.....	Physique générale.
PH. L'HERITIER....	Zoologie.
J. YVON.....	Physique mathématique.
L. CAGNIARD.....	Physique du Globe.
A. HEE.....	Botanique.
E. WOLFF.....	Biologie générale.
CH. EHRESMANN....	Mathématiques.
CL. CHABAUTY.....	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A MES MAITRES :

M. G. BRUHAT
Directeur de l'Ecole Normale Supérieure

M. L. NÉEL
Professeur à l'Université de Strasbourg

Hommage de ma profonde gratitude.

Le présent travail se compose de deux parties :

a) une étude des propriétés paramagnétiques d'alliages liquides;

b) la description et une application d'un appareil de mesures ferromagnétiques.

Le travail expérimental de la première partie, effectué à l'Institut de Physique de Strasbourg, a été interrompu par la guerre. Tout le reste a été fait à l'Institut de Physique de Grenoble.

Je suis heureux de pouvoir dire ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à M. L. Néel, professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches, les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués. Qu'il me soit permis de remercier M. G. Foëx, professeur, M. R. Forrer, chef de travaux, et tous les chercheurs de l'Institut de Physique de Strasbourg qui m'ont fait profiter de leur expérience et des ressources de leurs laboratoires.

J'exprime ma gratitude au Conseil de la Faculté des Sciences de Strasbourg dont la générosité m'a permis de publier mes résultats. Je remercie aussi MM. R. Fortrat et F. Esclangon, professeurs à la Faculté des Sciences de Grenoble : grâce à leur aimable accueil j'ai pu achever ce travail.

PROPRIÉTES MAGNÉTIQUES DES SOLUTIONS LIQUIDES DE MÉTAUX DE TRANSITION DE LA FAMILLE DU FER

INTRODUCTION

On sait que les métaux de transition, qu'ils soient ferromagnétiques à l'état pur comme le fer, le cobalt et le nickel ou paramagnétiques constants comme le manganèse et le chrome, forment en général, par dissolution dans le cuivre, l'argent ou l'or, des alliages ferromagnétiques ou paramagnétiques obéissant à une loi de Weiss. Jusqu'ici on n'a étudié que des solutions solides. J'ai opéré sur des alliages liquides; on élimine ainsi bien des causes de variation accidentelle de la susceptibilité, telles que surstructures, états métastables,... et de plus il est possible d'étendre considérablement l'intervalle des concentrations et la gamme des solvants.

Les mesures ont été faites entre le point de fusion et 1550° K. Elles ont porté sur des alliages de chrome, manganèse, fer, cobalt et nickel avec l'or, l'argent, le cuivre, le zinc, l'antimoine,... ou quelques-uns de ces métaux seulement. Les susceptibilités observées obéissent le plus souvent à une loi de Weiss : les résultats s'expriment par une constante de Curie et un point de Curie.

Par suite des hostilités, plusieurs séries d'alliages n'ont pu être étudiées aussi complètement que j'aurais désiré le faire. En particulier, la construction d'un appareil permettant de poursuivre les mesures au delà de 2000° K n'a pu être

achevée : les alliages à forte concentration de métal magnétique n'ont donc pas été examinés.

J'ai tiré des valeurs mesurées quelques conclusions au sujet de la configuration des métaux de transition dissous, et les ai confrontées avec les hypothèses auxquelles conduit l'application des règles de Hume-Rothery. Enfin, j'ai interprété l'évolution en fonction de la concentration des propriétés magnétiques à la lumière des conceptions théoriques actuelles.

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

§ 1. — **La technique expérimentale.** — Les alliages ont été préparés en mélangeant dans l'ampoule en quartz où ils devaient être étudiés le métal magnétique et le solvant [1]. L'ampoule était vidée [2] et scellée. Pour éviter l'attaque des parois, en particulier par le manganèse et le chrome, je les ai protégées à l'aide de petits creusets en alumine presque pure, fournis par « Quartz et Silice ». La figure 1 représente la coupe d'une ampoule dans ces conditions.

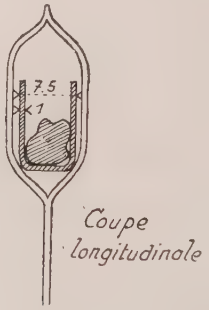

Fig. 1. — Ampoule d'alliage.

Les susceptibilités ont été mesurées à la balance de translation (8) (9) (10). Un four à enroulement de platine permettait de chauffer jusqu'aux environs de la température de ramollissement du quartz, soit 1600° K. Les températures ont été déterminées à l'aide d'un couple platine-platine-rhodié et d'un potentiomètre.

---

[1] Le poids d'alliage fabriqué ainsi dépassait rarement le gramme.

[2] Pour certains alliages, j'ai établi une pression d'argon de l'ordre de 1/5 d'atmosphère pour réduire la distillation des métaux volatils.

J'ai vérifié le couple dans les conditions d'emploi en répérant le point de fusion de l'or, de l'argent et du cuivre par la discontinuité de leur diamagnétisme. La susceptibilité de l'argent passe de $-0{,}19.10^{-6}$ à $-0{,}22.10^{-6}$, celle de l'or de $-0{,}15.10^{-6}$ à $-0{,}17.10^{-6}$, celle du cuivre employé de $-0{,}084.10^{-6}$ à $-0{,}097.10^{-6}$ lors de la fusion (22).

Si l'on place l'ampoule dans la zone de température maximum du four, on réalise la meilleure définition de celle-ci. Malheureusement, dans ces conditions, les métaux volatils (Mn, Sb, Zn,...) distillent vers les parties supérieures : la concentration serait alors mal définie. Pour pallier à cet inconvénient, j'ai placé l'échantillon de telle sorte que les points les plus chauds soient au sommet de l'ampoule. La température n'est plus connue alors qu'à un degré près environ.

Pour me rendre compte de l'attaque des creusets d'alumine, qui contiennent toujours des traces de silice (1), j'ai déterminé plusieurs fois de suite, et en particulier au début et à la fin de la série de mesures de chaque alliage, la susceptibilité pour la même valeur de T sensiblement. La même méthode permet de suivre la dissolution des métaux mélangés, qui a duré souvent plusieurs heures.

§ 2. — **L'exposé des résultats.** — Comme la plupart des auteurs précédents (1) (3), j'ai corrigé les valeurs de χ observées de la susceptibilité du solvant mesurée à la même température ou dans le même état physique. A priori, l'hypothèse ainsi faite est arbitraire : pourquoi la susceptibilité du cuivre resterait-elle constante alors que celle du manganèse par exemple change considérablement? On trouve une justification de la constance du diamagnétisme et du paramagnetisme faible, dans le comportement des alliages tels que Zn-Sn par exemple où l'on n'introduit aucun élément de transition : la susceptibilité de la solution varie alors linéairement, en fonction de la concentration atomique.

---

(1) Après étude d'un alliage de manganèse par exemple, ils prennent une teinte brune et leur masse augmente de un ou plusieurs milligrammes.

Pourtant, même en dehors des éléments de transition, des écarts à cette loi ont été observés. Pour les or-cuivre (12) (37) ils atteignent 12 %, pour les or-argent (12) (13) 8 %. Certains auteurs ont observé des écarts bien plus considérables, atteignant trois ou quatre fois la valeur des χ des composants, dans les séries Ag-Pb, Au-Pb, Bi-Sn (14), qui semblent toutefois devoir être attribués à des impuretés, provenant d'oxydations par exemple, et dont l'importance est ainsi mise en évidence : en prenant des précautions particulières (15) on n'a plus obtenu pareilles anomalies. Il n'en est pas toujours ainsi : Endo (16) a trouvé pour un alliage Cu-Zn à 69 % de zinc un maximum de susceptibilité de près de 10 fois celle du cuivre, qui coïncide avec l'apparition de la phase Cu^5Zn^8; Jones (53) en a donné une interprétation théorique; cet accident disparaît presque complètement à l'état liquide. Par une correction automatique, comme celle qu'on a l'habitude de faire, on court donc le risque d'introduire une cause d'erreur, d'autant plus appréciable que la proportion de métal magnétique est plus faible.

Les inverses des susceptibilités rapportées à un gramme de métal magnétique, ont été représentés en fonction de la température, de manière à mettre en évidence les écarts à la loi de Weiss. Comme le montre la constance des valeurs de $c = \chi (T - \theta)$ reportées dans les tableaux de résultats, ceux-ci sont en général faibles. Les valeurs de χ s'écartant de la loi de Weiss et les mesures de T et χ faites à l'état solide sont inscrites en italique dans les tableaux. Sauf spécification contraire, les concentrations τ sont données en nombre d'atomes magnétiques pour cent atomes présents.

On trouvera successivement les résultats relatifs au manganèse, au fer, au cobalt et au nickel. Les données relatives au chrome, très incomplètes, sont reportées à la fin de l'exposé.

CHAPITRE II

Les alliages du manganèse.

§ 3. — **Travaux antérieurs.** — Les alliages solides de manganèse ont été étudiés en premier lieu par M. Néel (1) à des concentrations inférieures à 11,4 et 8 % atomiques respectivement, entre la température ordinaire et 1000° K. Valentiner et Becker (4) ont, peu après, publié une étude des cuivre-manganèse dans tout l'intervalle des concentrations entre la température de l'air liquide et 20° C. Enfin Gustafson (2) a étudié les Cu-Mn jusqu'à 3,97, les Ag-Mn jusqu'à 7,4 et les Au-Mn jusqu'à 3,83 % atomiques entre la température ordinaire et 700° K.

Tous ces auteurs ont signalé les difficultés dues au manque de stabilité des alliages à l'état solide. M. Néel signale une migration des atomes de manganèse vers l'extérieur, particulièrement sensible pour les échantillons de petite dimension. Gustafson, étudiant la résistance des alliages filiformes ($\varnothing = 0{,}75$ mm.) qu'il utilisait, a constaté que pour certains d'entre eux la concentration n'était pas uniforme sur toute la longueur. Valentiner et Becker ont étudié aux rayons X l'effet du vieillissement des alliages : au lieu de rester répartis dans le réseau du cuivre, les atomes de manganèse tendent à se rapprocher et à constituer de véritables grains de Mn β. Il est vrai que ces auteurs ont quitté le domaine de solution solide qui ne s'étend pas au delà de 20 % dès que la température (5) (65) est inférieure à 500° C.; leurs résultats dépendent du traitement thermique, qu'ils se sont efforcé de maintenir pareil pour toute la série de leurs alliages, rendant ainsi leurs mesures cohérentes.

L'influence des migrations d'atomes se traduit dans les résultats. Comparons par exemple les valeurs de Néel et Gustafson pour C et θ rapportés à l'atome-gramme de manganèse pour des concentrations et des intervalles de température comparables. Pour un Cu-Mn à 3,7 %, on déduit des valeurs du premier $C = 3{,}47$ et $\theta = -292°$, alors que le second donne à 3,97 % $C = 3{,}35$ et $\theta = +28°$. Pour un Ag-Mn à 3,16 %, l'un donne $C = 2{,}79$, $\theta = -222°$, l'autre $C = 4{,}05$, $\theta = -9°$. Pour un Ag-Mn à 7,97 %, l'un donne $C = 3{,}20$, $\theta = -325°$, alors que, à 7,4 %, l'autre trouve $C = 3{,}84$, $\theta = +21°$.

Les écarts sont surtout notables pour les alliages avec l'argent, dont Gustafson a déterminé la teneur par une mesure de résistance : l'intérieur des fils pouvait n'avoir qu'une teneur plus faible par suite des migrations d'atomes de manganèse (1), effet d'autant plus notable que les fils sont fins; dans la mesure de résistance le courant ne se répartissait donc pas proportionnellement à la section, et la résistivité apparente devait correspondre à une concentration inférieure à la concentration moyenne. Les valeurs de C déduites des susceptibilités étant inversement proportionnelles au titre, on conçoit que les valeurs de Gustafson sont systématiquement plus fortes que celles de M. Néel.

Lorsqu'on opère sur les solutions liquides on élimine les causes d'erreur du type de celles que je viens d'examiner. On ne rencontre pas davantage les surstructures qui existent même pour des métaux miscibles en toutes proportions à l'état solide et dont l'influence sur les propriétés magnétiques, déjà mise en évidence pour les diamagnétiques (dans le cas des Au-Cu par Vogt (6)), serait probablement encore plus notable pour des mélanges d'atomes aussi différents que le manganèse et les métaux non magnétiques (2). Il n'est par contre pas cer-

(1) Gustafson n'indique pas dans quelles conditions il a recuit les alliages après tréfilage; c'est pendant le recuit que les migrations ont pu se produire.

(2) Les surstructures, correspondant à une distribution régulière des atomes de Mn, modifieraient la distance moyenne, donc les interactions de ceux-ci (voir § 38).

tain du tout que toutes les combinaisons métalliques aient été détruites à la fusion; je reviendrai sur cette question lors de l'interprétation des résultats.

TABLEAU I.

Alliages Au-Mn.

τ	10,6			19,6			32,4		
C	4,13			3,99			3,68		
θ	—65°			—45°			—46°		
	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$
	1559	2155	753	1559	2200	729	1554	2382	672
	1515	2114	752	1490	2120	724	1493	2290	672
	1465	2030	753	1436	2043	725	1433	2207	671
	1435	2001	750	1389	1971	727	1383	2126	672
	1401	1945	753	1336	1898	727	1330	2053	670
	1349	1871	755	1308	1858	728	1286	1982	672
	1541	2124	755	1543	2180	728	*1178*	*1860*	
	1296	*1840*		*1194*	*1737*		1538	2366	670
	1164	*1665*		*1096*	*1579*		*1110*	*1767*	
	1033	*1469*							

τ	41,6			65,0			72,3		
C	3,41			3,66			3,95		
θ	—59°			—905°			—1440°		
	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\chi$	$10^4.c$
	1561	2583	627	1563	3713	665	1568	4186	719
	1544	2576	623	1543	3675	666	1531	4126	721
	1519	2541	621	1507	3620	666	1495	4083	719
	1502	2501	624	1491	3600	665	1456	4034	718
	1470	2464	621	1569	3713	666	1425	3987	719
	1580	2634	623	1460	3555	665	1564	4182	719
	1444	2430	619				1400	3952	719
	1383	*2249*					*1063*	*4148*	
	1292	*2077*					*1023*	*4110*	
							910	*3994*	

§ 4. — **Les alliages Au-Mn.** — Le manganèse a été préparé à l'Institut de Physique de Strasbourg par sublimation dans le vide : M. Guillaud a bien voulu m'en céder. L'or, physiquement pur, a été livré par la maison Marret-Bonnin de Paris.

Les résultats sont groupés au tableau I. A l'état liquide, les alliages obéissent à une loi de Weiss : j'ai calculé C et θ correspondants. La solidification s'accompagne d'une variation

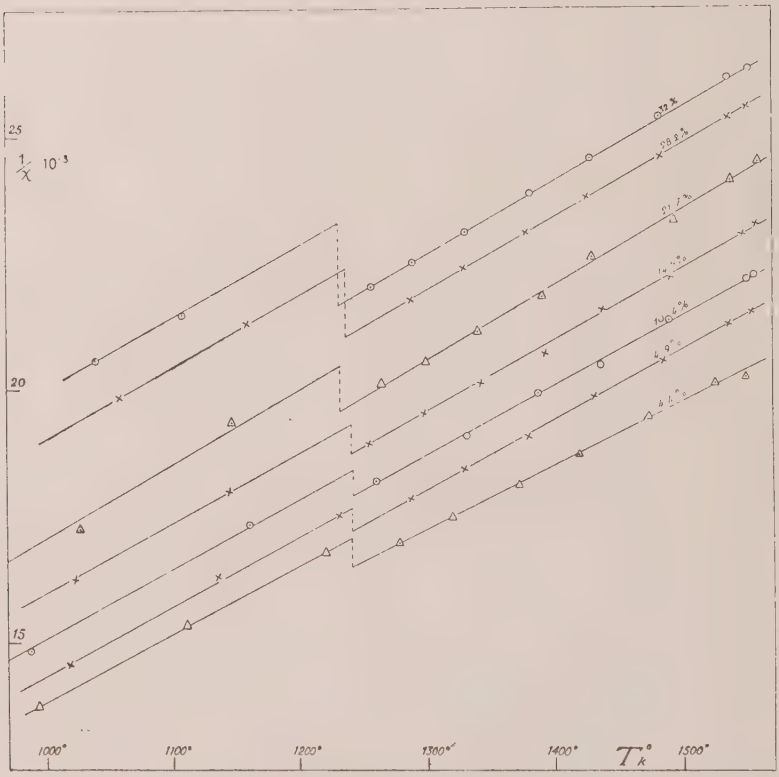

Fig. 2. — Alliages argent-manganèse.

brusque de la susceptibilité. Pour l'alliage le plus concentré cette variation dépasse 12 % : elle est donc de beaucoup supérieure à la correction de diamagnétisme qui dans ce cas n'est que de 0,8 % de χ; le solidus et le liquidus du diagramme Au-Mn (33) étant relativement éloignés l'un de l'autre, il ne paraît guère possible de tirer des conclusions des valeurs observées immédiatement après la solidification, sans doute en phase non homogène.

Tableau II.

Alliages Ag-Mn.

τ	4,4		4,9		10,4		14,9	
C	4,37		4,04		4,01		3,84	
θ	—73°		—26°		—64°		—71°	
	T	$10^{-4}/\chi$	T	$10^{-4}/\chi$	T	$10^{-4}/\chi$	T	$10^{-4}/\chi$
	1547	2021	1559	2147	1561	2222	1563	2320
	1479	1945	1490	2051	1495	2133	1495	2218
	1425	1870	1437	1986	1442	2042	1442	2154
	1378	1810	1385	1902	1393	1991	1398	2071
	1326	1747	1335	1841	1337	1905	1348	2009
	1226	*1677*	1293	1783	1266	1817	1304	1952
	1531	2012	1536	2128	1557	2214	1260	1893
	1284	1698	*1237*	*1750*	*1167*	*1736*	1551	2303
	1116	*1537*	*1141*	*1630*	*992*	*1487*	*1150*	*1801*
	998	*1373*	*1024*	*1456*			*1028*	*1625*
			929	*1285*				

τ	21,7		28,2		32	
C	3,61		3,81		3,81	
θ	—73°		—216°		—268°	
	T	$10^{-4}/\chi$	T	$10^{-4}/\chi$	T	$10^{-4}/\chi$
	1565	2441	1554	2551	1557	2627
	1498	2328	1488	2455	1487	2532
	1435	2258	1430	2381	1434	2451
	1396	2181	1383	2308	1386	2383
	1346	2113	1334	2239	1336	2309
	1304	2052	1293	2175	1295	2250
	1270	2009	1540	2530	1540	2610
	1542	2407	*1165*	*2132*	1257	2201
	1153	*1934*	*1063*	*1985*	*1109*	*2147*
	1032	*1725*			*1040*	*2057*

§ 5. — **Les alliages Ag-Mn.** — Les résultats sont donnés dans le tableau II. J'ai reporté (fig. 2) les inverses des susceptibilités en fonction de T : on voit qu'à l'état liquide les susceptibilités obéissent d'une manière satisfaisante à une loi de Weiss. Les résultats relatifs aux deux alliages voisins à 4,4 et 4,9 % permettent de juger de la précision qu'on peut attendre d'alliages dilués : dans la figure récapitulative je n'ai fait entrer que la moyenne des deux mesures. Aux fortes concentrations il est possible que des erreurs soient dues à une dissolution imparfaite : même en chauffant à 1550° K, Siebe (47) signale en effet qu'il faut remuer pour avoir une phase homogène.

Pour les Ag-Mn, liquidus et solidus sont pratiquement confondus jusqu'à la teneur pondérale de 30 % : on ne signale (17) qu'un point d'arrêt dans l'analyse thermique. Les susceptibilités présentent une discontinuité nette. Il semble qu'à l'état solide la constante de Curie reste la même, alors que le point de Curie subit un abaissement brusque. La variation, plus grande pour les alliages concentrés que pour les alliages dilués, atteint 110°.

§ 6. — **Les alliages Cu-Mn.** — Le tableau III donne les résultats relatifs aux solutions dans le cuivre. A l'état liquide les susceptibilités obéissent à une loi de Weiss. Comme pour les Au-Mn, il n'est pas possible de tirer une conclusion des valeurs de χ après solidification, par suite de l'écart entre liquidus et solidus.

§ 7. — **Les alliages Sb-Mn.** — Les alliages manganèse-antimoine, dont les susceptibilités sont réunies au tableau IV obéissent à une loi de Weiss dans un intervalle de températures qui dépasse quelquefois 600°. Sauf pour le premier — dont la représentation $1/\chi$-T est légèrement incurvée et présente donc des écarts systématiques notables — et pour le plus concentré qui est sensiblement paramagnétique constant — les écarts à la loi linéaire sont de l'ordre de 2 ou 3 millièmes.

Tableau III

Alliages Cu-Mn.

%	3,3			6,1			9,6			11,7		
C	4,07			3,91			3,79			3,81		
θ	—158°			—89°			—105°			—142°		
	T	$10^{-4}\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}\chi$	$10^{4}.c$
	1561	2323	737	1550	2302	712	1544	2392	689	1560	2456	693
	1488	2230	738	1486	2212	712	1471	2290	688	1501	2375	692
	1504	2249	739	1437	2143	711	1417	2205	686	1452	2289	696
	1450	2162	743	1392	2076	713	1374	2154	687	1400	2231	691
	1416	2128	739	1343	2011	712	1328	2080	689	1349	2151	693
	1388	2087	740	1533	2271	714	1292	2025	689	1305	2088	693
	1570	2332	741	*1305*	*2116*		1528	2378	687	1564	2462	693
	1337	2017	741	*1177*	*1891*		*1238*	*2088*		1291	2069	693
	1294	*2065*					*1132*	*1925*		*1214*	*2105*	
	1190	*1924*					*946*	*1621*		*1137*	*1978*	

%	18,8			35,6			68,4		
C	3,69			3,74			5,5		
θ	—205°			—595°			—3325°		
	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$
	1567	2632	673	1558	3162	681	1557	4870	1004
	1494	2532	671	1489	3065	680	1511	4820	1004
	1440	2451	671	1432	2976	681	1470	4773	1005
	1394	2377	673	1385	2905	681	1440	4750	1003
	1342	2302	672	1333	2838	680	1409	4722	1003
	1302	2240	673	1291	2774	680	1366	4672	1004
	1551	2610	673	1568	3172	682	1569	4853	1008
	1209	*2130*	664	1178	2598	682	1338	4643	1004
	1128	*2161*		*1088*	*2949*		*1298*	*4785*	
	1040	*2039*		*1036*	*2875*		*1205*	*5190*	

L'évolution de la susceptibilité de la solution à 95,4 % met bien en évidence l'effet de l'attaque du creuset par le manganèse; j'ai admis pour la susceptibilité atomique la valeur moyenne de $7{,}85.10^{-4}$ à 1550° K.

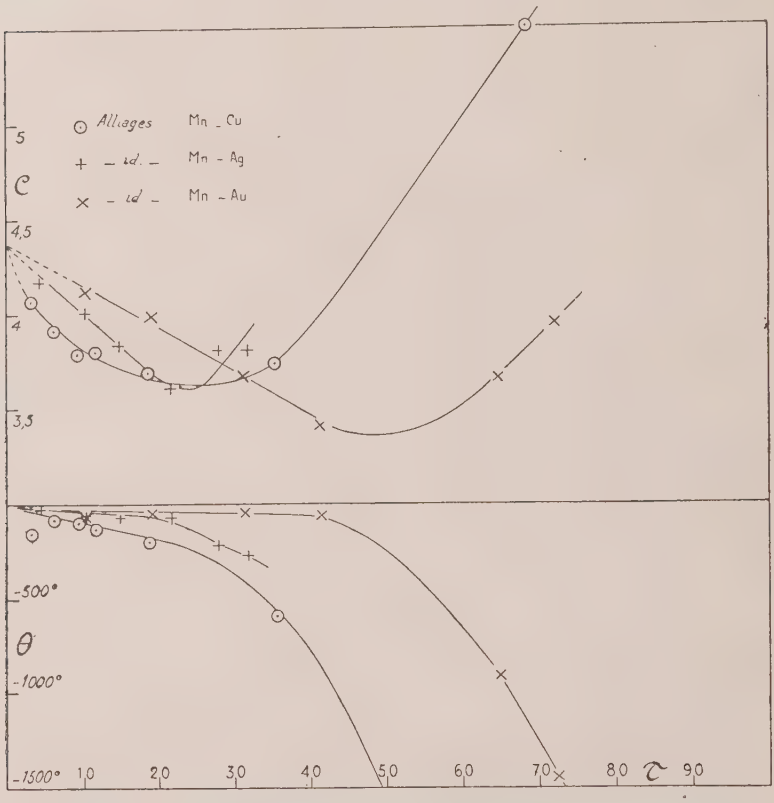

Fig. 3. — Alliages du manganèse et des métaux monovalents.

A la solidification les cinq premiers alliages présentent une forte augmentation de χ : à une dizaine de degrés au-dessous du point de fusion, χ a déjà doublé. L'examen du diagramme complexe de Mn-Sb montre que ces valeurs sont relatives à des phases non homogènes.

§ 8. — **Alliages avec le zinc et l'étain.** — Ces alliages ont été étudiés sans creuset protecteur en alumine [1]. Dans ces

[1] Leur étude n'a pu être reprise ultérieurement.

Tableau IV.

Alliages Sb-Mn.

τ	2,9			9,2			19,6		
C	3,6			3,43			3,34		
θ	—246°			—113°			—135°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$
	1566	2737	662	1546	2649	626	1568	2800	609
	1504	2650	660	1478	2542	626	1509	2696	609
	1449	2540	667	1425	2457	626	1452	2609	608
	1402	2455	671	1378	2391	624	1403	2525	609
	1348	2375	671	1325	2298	626	1354	2436	611
	1306	2308	672	1283	2238	624	1297	2367	606
	1150	2065	676	1208	2120	625	1203	2197	609
	1023	1918	662	1096	1935	625	1097	2022	609
				975	1752	622	1561	2774	611
				1530	2618	627	1014	1897	606
							932	1752	609

τ	33,5			52,7			67,0			95,4	
C	3,36			3,40			3,64			—	
θ	—85°			—493°			—1100°			—	
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$
	1565	2697	612	1560	3318	619	1561	4027	661	1559	7100
	1505	2600	612	1497	3221	618	1500	3902	667	1530	7080
	1448	2510	611	1442	3131	618	1444	3840	663	1514	7050
	1398	2427	611	1394	3053	618	1396	3768	662	1498	7025
	1341	2328	612	1340	2967	618	1343	3690	662	1552	6980
	1300	2261	612	1549	3303	619	1301	3633	661	1498	6970
	1558	2682	612	1298	2899	618	1554	3997	663	1552	6970
	1187	2073	613	1202	2748	617	1239	3525	663	1498	6920
	1114	1961	612	1139	2638	618	*1184*	*3447*			
	1042	1843	612								

conditions la formation de siliciures est très notable. En opérant suffisamment rapidement j'ai pu obtenir des résultats cohérents. Les solutions obéissent à une loi de Weiss. Le tableau V donne les valeurs de θ et de C par atome-gramme ainsi que l'intervalle de températures auquel elles sont relatives.

§ 9. — **Caractères communs aux solutions de manganèse.** — En règle générale, les alliages étudiés obéissent à une loi de Weiss. On trouvera figure 3 la variation en fonction du

Tableau V.

	Zn-Mn							*Sn-Mn*	
τ	2,9	5,2	10,2	12,2	16,6	23,8	38,6	6,5	52,0
C	3,92	3,57	3,42	3,57	3,41	3,37	3,50	3,9	3,27
θ	—428°	—396°	—310°	—372°	—332°	—402°	—757°	—7°	—540°
T	920° à 1460°	900° à 1460°	860° à 1130°	830° à 1390°	930° à 1460°	1030° à 1480°	1140° à 1460°	840° à 1500°	1100° à 1500°

nombre d'atomes de manganèse τ pour 100 atomes présents dans la solution, du point de Curie θ et de la constante de Curie C par atome-gramme pour les Mn-Au, Mn-Ag et Mn-Cu, et figure 4 les mêmes éléments pour les alliages avec les métaux polyvalents.

Alors qu'avec les éléments de la première colonne du tableau périodique, les valeurs de C pour les alliages les plus dilués s'extrapolent vers 4,36, on obtient pour les alliages avec l'antimoine [1] et aussi avec le zinc une constante de Curie nettement plus faible, de l'ordre de 3,6 à 4. L'allure générale de la variation est la même dans les deux cas : aux fortes concentrations, C devient très grand ; aux concentrations moyennes existe un minimum.

Les points de Curie des alliages dilués sont voisins de zéro :

[1] On peut admettre environ 3,6 pour les Mn-Sb.

on peut expliquer des valeurs légèrement négatives de θ par un diamagnétisme du manganèse (voir chap. VIII et suivants), mais il semble que les valeurs négatives de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de degrés observées pour certains alliages dilués doivent être attribuées à la formation de siliciures.

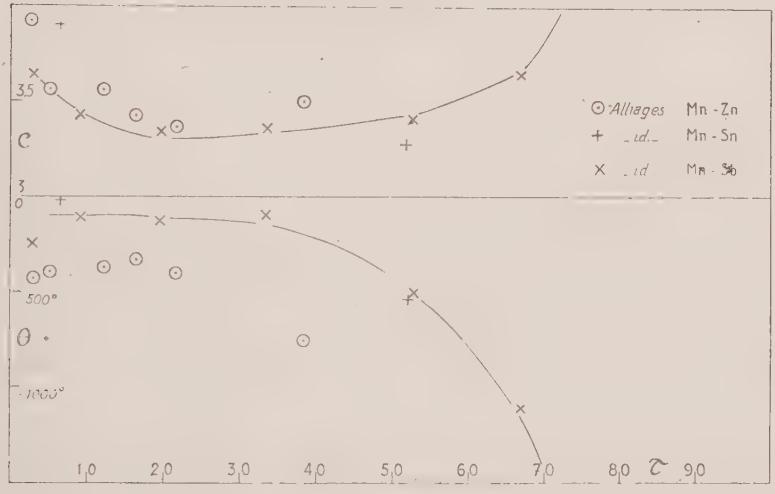

Fig. 4. — Alliages du manganèse et des métaux polyvalents.

M. Foëx (18) a montré que les siliciures Mn^2Si, et sans doute aussi MnSi, avaient une constante de Curie de 1,9. Le point de Curie du premier est voisin de 0, alors que celui du second (voir *loc. cit.* fig. 4) est négatif de plusieurs centaines de degrés pour la loi de Weiss à laquelle il obéit approximativement à haute température ($T > 700°$ K). Enfin le siliciure $MnSi^2$ a une susceptibilité constante de 35.10^{-6} par atome-gramme de manganèse. Nous verrons plus loin que la présence d'une certaine proportion de paramagnétique constant simule un abaissement de θ et une augmentation de C. Or, dans le cas des alliages dilués, quand un ou deux milligrammes de manganèse diffusent dans les creusets d'alumine, il peut en résulter une proportion de plusieurs pour cent de siliciures. On peut remarquer de plus, à l'appui de l'explication proposée, que les points de Curie observés aux fortes dilutions sont particulièrement bas pour les alliages de zinc étudiés sans creuset protecteur.

CHAPITRE III

Les alliages du fer.

§ 10. — **Travaux antérieurs.** — Aux grandes dilutions, seule la variation thermique de la susceptibilité des Fe-Au et des Fe-Cu a été étudiée. Shih (21) s'est occupé des solutions dans l'or de 0,25 à 28 % atomiques entre 20° et 800° C.; il a communiqué ses résultats sous forme de courbes et n'a pas utilisé, en général, la représentation $1/\chi$ — T. Vogt (20) a recalculé ses résultats; pour l'alliage à 11,4 % — le premier pour lequel on puisse relever correctement les valeurs de Shih — il trouve, entre 20° et 250°, $\theta = +130°$, $C = 3{,}43$, et entre 550° et 800° C, $\theta = +435°$, $C = 2{,}12$; pour l'alliage à 15,7 % il trouve respectivement $\theta = +180°$, $C = 3{,}85$ et $\theta = +435°$, $C = 2{,}11$. Cette division en deux parties arbitraires de l'intervalle des températures ne constitue qu'un moyen commode de rendre compte des faits. Remarquons toutefois l'identité des constantes de Curie à haute température : $C = 2{,}12$.

Bitter et Kaufmann (22) ont étudié des Fe-Cu à 0,32 et 2,5 % entre 300° et 1200° K. Ils ont trouvé pour C 1,46 et 1,64 et pour θ, 0° et +150°. Les alliages ne suivent pas en toute rigueur une loi de Weiss : si l'on ne tient compte que des valeurs de χ entre 900° et 1200° K, on trouve pour C 3,83 et 2,13 avec des θ de —550° et 0° K.

Les alliages à forte concentration de fer avec des métaux non magnétiques ont été examinés par M. Néel (8) qui trouve pour des Fe-Sn de 93,5 à 97,7 % des constantes de Curie s'extrapolant par valeurs décroissantes vers celle du fer pur $C = 1{,}26$, très voisine de la valeur mesurée, avec des θ tendant vers 815° en partant de 806° pour l'alliage le plus dilué. Pour

des Fe-Si, les valeurs limites sont les mêmes, mais les valeurs de C observées pour les alliages sont cette fois inférieures à celle du métal pur —0,953 pour l'alliage à 81,4 % — et la variation des points de Curie avec la concentration est plus importante — pour l'alliage cité $\theta = 703°$—. Fallot a étudié les Fe-Al (35).

Enfin, on a fait des mesures à l'état paramagnétique sur des solutions de fer dans les métaux de transition (Néel (8), Sucksmith et Pearce (36)).

§ 11. — **Les alliages Au-Fe.** — A l'état liquide les solutions de fer dans l'or obéissent à une loi de Weiss ainsi qu'il ressort des valeurs du tableau VI. Lors du refroidissement on observe une discontinuité de χ au moment de la solidification.

Tableau VI.

Alliages Au-Fe.

%	8,35			28,8			43,0			55,8		
C	2,59			2,34			2,26			2,11		
θ	+215°			+538°			+684°			+779°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\ \chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}\ \chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$
	1552	2889	463	1564	2429	422	1555	2154	405	1568	2088	378
	1442	2653	463	1530	2367	419	1521	2066	405	1533	1997	378
	1561	2901	464	1473	2240	417	1464	1921	406	1475	1842	378
	1518	2820	462	1423	2111	419	1414	1792	407	1459	1800	378
	1462	2700	462	1369	1993	417	*1360*	*1567*		*1409*	*1528*	
	1412	2583	463	1339	1916	418	*1316*	*1457*		1570	2092	378
	1371	2518	459	1556	2431	419	*1222*	*1224*				
	1320	2388	463	1326	1888	417	1557	1557	407			
	1199	*2250*		*1261*	*1736*							
	1011	*1917*		*1158*	*1503*							

§ 12. — **Les alliages Zn-Fe.** — La forte tension de vapeur du zinc n'a permis de faire des mesures que dans un inter-

Tableau VII.

Alliages Zn-Fe.

%	1,36			3,14			4,66		
C	5,19			3,07			2,75		
θ	—2780°			—1639°			—938°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$
	1405	4504	929	1432	5590	549	1407	4735	493
	1291	4370	931	1323	5398	549	1295	4520	493
	1187	4325	918	1220	5205	549	1192	4292	494
	1087	4170	928	1172	5115	549	1098	4112	493
	1001	4061	931	1107	5005	549	1018	3952	493
	1486	4583	930	1021	*4866*		924	*4475*	
	953	*4067*		914	*4773*		1454	4840	493
	826	*7275*		752	*1590*				
	732	*5140*		1476	5650	551			
%	4,90			10,14			12,87		
C	2,80			2,08			2,10		
θ	—623°			—84°			—142°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.\varepsilon$
	1390	4031	501	1530	4338	372	1447	3457	377
	1322	3893	501	1464	4170	371	1334	3170	376
	1221	3690	501	1353	3872	371	1231	2887	377
	1161	3576	501	1289	3687	372	1177	*2368*	
	1429	4106	501	1204	3468	372	1056	*1408*	
	1038	3327	501	1135	3280	372	1490	3576	377
				1075	*3070*				
				1454	4131	372			
				1038	*2918*				

Tableau VIII.

Alliages Sb-Fe.

%	2,97			9,90			20,6		
C	4,94			3,66			2,79		
θ	—3017°			—1572°			—607°		
	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$
	1486	5081	886	1558	4783	655	1543	4305	499
	1434	5040	888	1441	4590	656	1430	4080	500
	1387	4970	886	1339	4452	654	1326	3867	500
	1291	4856	887	1280	4360	654	1254	3713	501
	1223	4792	886	1201	4241	654	1168	3552	500
	1120	*4704*		1101	4115	650	1129	3472	500
	1053	*4685*		1004	*3988*	645	1523	4250	501
	972	*4745*		*980*	*3904*		*1044*	*3462*	
	1491	5095	885	1510	4747	650			

%	41,2			54,6			68,3			76,0		
C	2,10			1,87			1,88			1,91		
θ	151°			458°			590°			621°		
	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-4}/\chi$	$10^{4}.c$
	1521	3647	375	1554	3272	335	1555	2865	337	1556	2732	342
	1403	3336	375	1505	3112	336	1537	2804	337	1527	2648	342
	1300	3058	375	1448	2945	336	1498	2696	337	1502	2581	341
	1202	*3405*		1382	2751	336	1443	2523	337	1470	2486	342
	1547	3715	375	1328	2592	336	1539	2810	337	*1412*	*2061*	
				1499	3100	336	1382	2337	338	1572	2785	341
							1305	*1933*				

valle limité de concentrations et de températures. La loi de Weiss n'est suivie qu'à haute température, entre 1000° et 1400° K environ. Plus bas les points représentatifs sont en dehors de la droite ainsi définie, au-dessus pour les quatre premiers, au-dessous pour les deux autres. Il est possible que les courbures qui apparaissent soient dues à la persistance au-dessus du point de fusion et jusqu'à quelques centaines de degrés plus haut de composés métalliques : pareille hypothèse a déjà été envisagée par Endo (16) pour expliquer des anomalies de susceptibilité des Cu-Zn liquides vers 50 %.

§ 13. — **Les alliages Sb-Fe.** — Les deux alliages dilués mis à part, les solutions liquides du fer dans l'antimoine suivent une loi de Weiss dans tout l'intervalle de températures étudié. La courbure de la représentation $1/\chi$ —T des alliages à 2,97 et 9,90 % ne devient notable qu'au-dessous de 1200° K : entre cette limite et 1550° K, on peut déterminer avec une bonne précision des valeurs de C et θ. Le passage à l'état solide se traduit, non par une discontinuité brusque, mais par un changement d'allure de la courbe des inverses de χ. Les résultats sont réunis au tableau VIII.

§ 14. — **Caractères communs aux solutions du fer.** — Toutes les solutions étudiées peuvent être caractérisées par un point de Curie et une constante de Curie. La figure 5 indique la variation de celle-ci en fonction du titre atomique. Pour tous les solvants la dilution accroit C et abaisse θ. Mais, alors que pour les alliages d'or la constante de Curie et le point de Curie s'extrapolent vers des valeurs finies — 2,7 et quelques dizaines de degrés respectivement —, pour les alliages avec l'antimoine et le zinc, C et θ semblent croître indéfiniment. Nous verrons plus loin qu'on peut considérer cette évolution comme caractéristique de l'apparition d'un paramagnétisme constant.

Comme on pouvait s'y attendre, par analogie avec le fer solide, on tend aux fortes concentrations vers un paramagnétisme à point de Curie de l'ordre de plusieurs centaines de

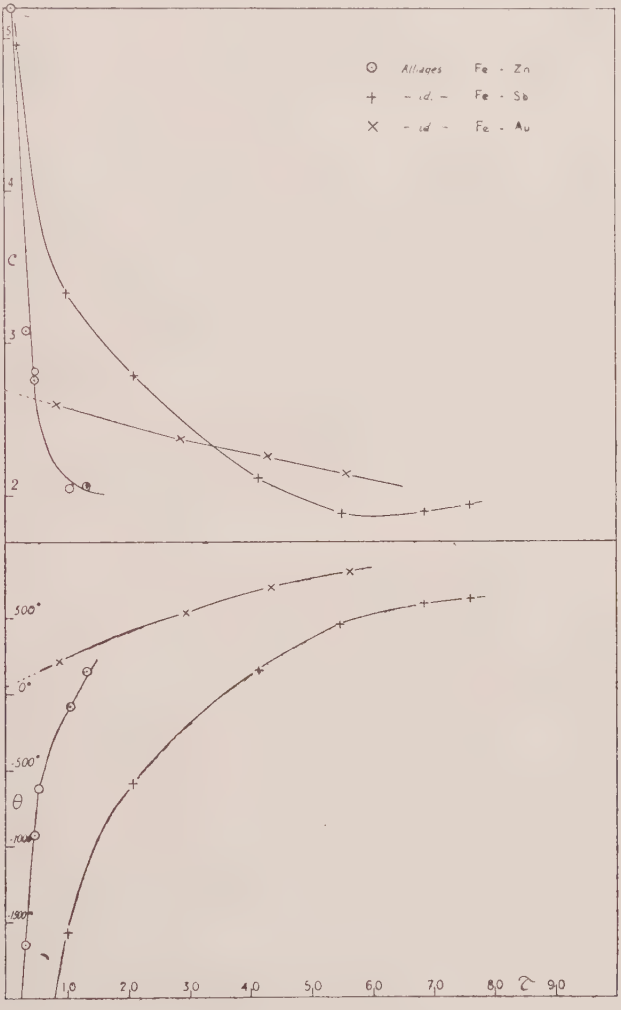

Fig. 5. — Alliages du fer.

degrés, tant pour les Au-Fe que pour les Sb-Fe, sans toutefois qu'il soit possible de calculer même d'une façon grossièrement approchée les valeurs de C et θ du fer liquide. Il aurait fallu pour cela pouvoir étudier des alliages à plus haute température.

CHAPITRE IV

Les alliages du cobalt.

§ 15. — **Travaux antérieurs.** — Hildenbrand a étudié (25) les alliages solides du cobalt avec l'or et le cuivre, pour des concentrations respectivement inférieures à 10,5 et 0,5 % entre —190° et la température limite de stabilité des solutions. Celle-ci est comprise entre 600° et 300° C pour l'or, entre 400° et 20° pour le cuivre. La précipitation du cobalt à l'état ferromagnétique l'a obligé à faire une correction pour certaines de ses mesures. Les alliages obéissent à une loi de Weiss. Pour les alliages à 1 et 1,3 % dans l'or, les écarts accidentels atteignant souvent 10 % de χ, les valeurs de C et θ qu'on peut en déduire sont sujettes à caution. Pour ceux à 4 et 6,5 % on tire des valeurs de Hildenbrand $C = 2{,}61$, pour celui à 10,5 %, $C = 2{,}27$ avec des θ allant de —197° à —87°. Les constantes de Curie ainsi calculées correspondent aux concentrations mesurées par une méthode de résistance électrique; j'ai signalé plus haut (§ 3) les dangers de cette méthode; si on rapporte les résultats aux concentrations déterminées par analyse, les trois Au-Co donnent respectivement pour C les valeurs 3,19, 2,67 et 2,27.

Pour les alliages avec le cuivre, Hildenbrand a fait peu de mesures. De 0,14 à 0,57 % C passe de 3,68 à 1,16 et θ est compris entre —1020° et —220°.

§ 16. — **Les alliages Au-Co.** — Les valeurs mesurées pour ces alliages sont réunies au tableau IX en même temps que les C et θ qui caractérisent les lois de Weiss auxquelles ils obéissent. Pour les alliages à 6,5 et 11,9 % j'ai opéré sur de très faibles quantités de cobalt : les écarts accidentels à la loi linéaire $1/\chi$—T atteignent près de 1 %.

Tableau IX.

Alliages Au-Co.

τ	6,5			11,7			11,9			17,4		
C	2,79			2,21			2,09			1,98		
θ	—344°			82°			134°			272°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$
	1564	4010	476	1556	3955	373	1557	4010	355	1560	3825	336
	1496	3895	473	1490	3765	374	1493	3800	357	1495	3650	335
	1444	3782	473	1438	3615	375	1435	3656	356	1443	3495	335
	1396	3705	470	1391	3490	375	1391	3566	353	1397	3360	335
	1359	3590	474	1340	3375	373	1344	3420	354	1347	3200	336
	1545	4025	470	1540	3900	374	*1302*	*3230*		1545	3765	338
	1364	3618	472	1360	3438	372	1544	3930	358	1319	3117	336
	1306	3480	474	*1300*	*3265*		1413	3610	354	1547	3780	337
	1166	*3235*					1462	3730	356			
	1079	*3035*					*1200*	*2645*				
							1515	3915	353			
τ	24,3			30,2			38,4			47,5		
C	1,83			1,70			1,56			1,35		
θ	424°			558°			710°			903°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$
	1560	3646	311	1562	3455	290	1550	3185	264	1557	2860	229
	1494	3442	311	1488	3227	288	1485	2939	264	1490	2570	229
	1442	3270	311	1436	3051	288	1433	2721	265	1542	2787	229
	1395	3129	310	*1390*	*2870*		1568	3252	264	1574	2932	229
	1345	2948	312	*1353*	*2732*		1537	3134	264	1507	2639	229
	1543	3605	310	1537	3400	288	1448	2787	265	1469	2473	229
	1304	*2760*		1449	3097	288						
				1411	2956	289						

§ 17. — **Les alliages Sb-Co.** — Les alliages les plus concentrés suivent une loi de Weiss. La solution à 53,6 % a un paramagnétisme presque constant; la susceptibilité de celle à 28,2 % varie dans le même sens que la température, le taux de variation étant de 4 % par 100° et χ_a étant de 534.10^{-6} par atome-gramme à 1550° K. Les résultats détaillés sont réunis au tableau X.

TABLEAU X.

Alliages Sb-Co.

τ	28,2		53,6			67,5		
C	—		34,5			1,70		
θ	—		—13480°			—129°		
	T	$10^{-2}/\chi$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^{3}.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^{4}.c$
	1555	1099	1567	8122	185	1557	5825	289
	1500	1121	1549	8124	185	1567	5865	289
	1444	1145	1528	8088	185	1513	5680	289
	1395	1171	1511	8098	185	1456	5475	289
	1568	1096	1454	8066	185	*1407*	*5290*	
	1341	*1214*	1565	8130	185	1525	5720	289

τ	75,0			80,0		
C	1,25			1,15		
θ	604°			858°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^{4}.c$
	1553	4436	214	1567	3637	195
	1498	4182	214	1550	3547	195
	1442	3918	214	1530	3454	195
	1423	*2930*		1514	3363	195
	1473	4063	214	*1498*	*2700*	
	1531	4332	214	1570	3656	195
	1569	4514	214			

§ 18. — **Addition d'antimoine à un alliage or-cobalt.** — Partant de l'alliage Au-Co à 47,5 %, j'ai préparé des alliages ternaires de concentration atomique τ en cobalt décroissante, par addition de quantités croissantes d'antimoine. Déjà pour $\tau = 34{,}8$ %, la suceptibilité ne varie plus que fort peu en fonction de la température, alors que au même titre les Au-Co ont encore un point de Curie positif. J'utiliserai plus loin ce résultat à l'appui d'une interprétation des phénomènes. Le tableau XI donne le détail des observations.

TABLEAU XI.

Alliages Au-Sb-Co.

τ	46,5			41,7			38,0			34,8		
C	1,36			1,45			1,71			2,22		
θ	858°			598°			184°			—519°		
	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$	T	$10^{-1}/\chi$	$10^4.c$
	1562	3052	231	1556	3888	246	1555	4710	291	1558	5504	377
	1496	2760	231	1489	3618	246	1490	4500	290	1491	5335	377
	1577	3112	231	1430	3378	246	1438	4320	290	1440	5200	377
	1546	2983	231	1451	3470	246	1342	3963	292	1344	4940	377
	1472	2660	231	1568	3921	247	1392	4152	291	1394	5075	377
				1419	3317	247	1571	4760	291	1572	5536	378
							1465	4410	291	1468	5272	377

§ 19. — **Caractères communs aux alliages de cobalt.** — J'ai reporté figure 6 les valeurs de C et θ en fonction du titre atomique pour les alliages suivant une loi de Weiss. A la différence des alliages de fer, on observe pour les solutions de cobalt dans l'or, comme pour les solutions dans les métaux polyvalents la croissance de C et θ lorsque la dilution devient grande. Mais, alors que pour les alliages d'antimoine ce phénomène apparaît déjà vers 66 % de Co, il n'apparaît pour les alliages d'or que vers 12 % de Co, et dans les alliages

ternaires, pour un mélange de 0,75 atome Sb et 1,1 atome Au pour 1 atome de Co.

Le paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que la température n'a été observé que pour les alliages dilués

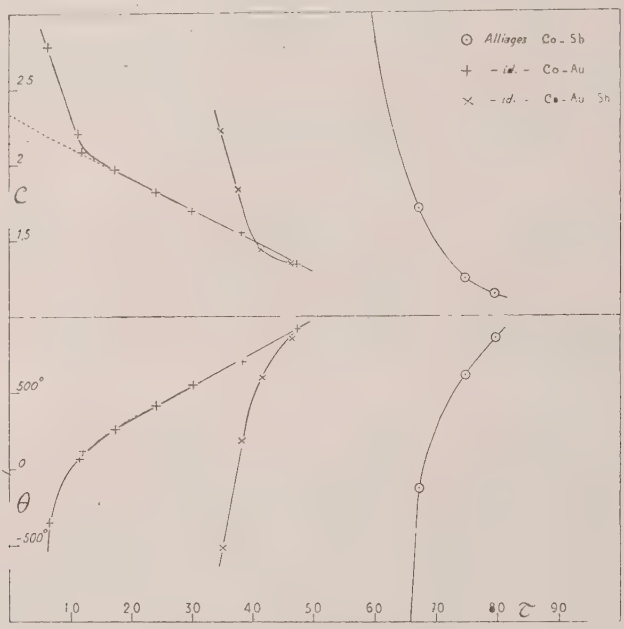

Fig. 6. — Alliages du cobalt.

dans Sb. L'évolution en fonction de la concentration du paramagnétisme des autres séries étudiées conduit pourtant à admettre que le phénomène est général et qu'il apparaît pour des concentrations d'autant plus fortes que le nombre d'électrons de valence du solvant est plus grand.

CHAPITRE V

Les alliages du nickel.

§ 20. — **Travaux antérieurs.** — La première étude systématique de la variation thermique de χ pour les alliages de nickel est celle faite par Alder (29) sur les Ni-Cu de 5 % en 5 % dans tout l'intervalle des concentrations entre —188° et 750°. Dans une étude moins complète Gans et Fonseca (30) ont mesuré la susceptibilité des Cu-Ni de 35 à 65 % : ils donnent θ et la valeur de χ à la température ordinaire. Williams (27) pour les alliages de 0,1 à 70 %, Gustafson (26) pour les alliages de 10 à 100 % ont repris les mesures entre la température ordinaire et environ 500° C (1).

Tous les auteurs ont mis en évidence, pour les faibles concentrations jusqu'à 40 % de nickel, un paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que la température, pour les plus fortes concentrations une susceptibilité suivant une loi de Weiss avec une constante additive.

Vogt et Krüger (31) ont fait pour des Ni-Au de 3,3 à 17,7 % entre —180° et la température ordinaire des observations concordant avec les précédentes; ils signalent pourtant la réapparition d'un paramagnétisme variant comme 1/T vers 200° K.

Manders (28) n'a étudié que les alliages à forte concentration en nickel, mais avec une gamme très étendue de solvants; lui aussi a tenu compte des écarts à la loi de Weiss en admettant un paramagnétisme constant superposé.

---

(1) Gustafson a mis en évidence les divergences entre les résultats des divers auteurs, dues sans doute à des différences de structure. Williams avait d'ailleurs déjà mis en évidence l'influence des recuits sur les χ mesurés. L'étude des solutions liquides élimine cette cause de divergence.

Miss Wheeler (77) a effectué des mesures jusqu'à 250° C sur des Cu-Ni (de 40 à 100 %) et des Zn-Ni (de 70 à 100 %) et mis en évidence d'importants écarts à la loi de Weiss.

§ 21. — **Les alliages Au-Ni.** — Les solutions à 9,6, 17,2 et 29,2 % ont une susceptibilité presque constante. Pour la dernière, de même que pour les alliages plus concentrés, j'ai calculé C et θ quoiqu'ils ne suivent que d'une manière

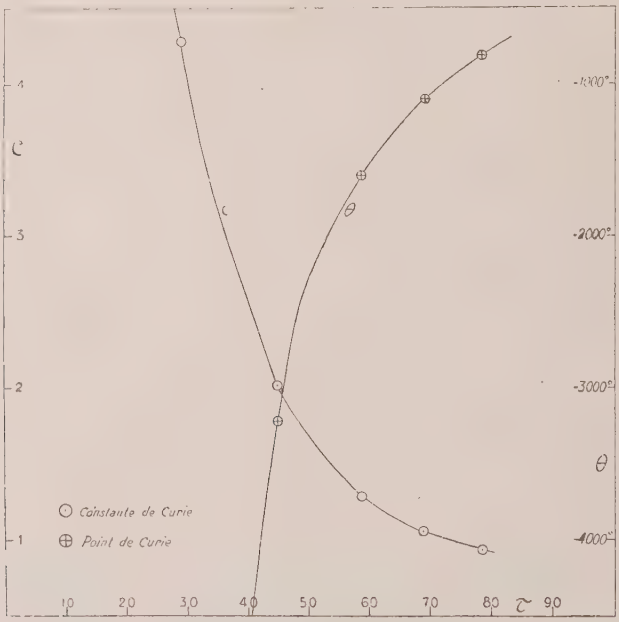

Fig. 7. — Alliages or-nickel.

approchée une loi de Weiss : dans la représentation $1/\chi$ —T on obtient des courbes tournant leur concavité vers l'axe des températures : les écarts étant à peine de l'ordre des erreurs d'expérience on ne peut en faire état pour l'introduction d'une constante additive.

Je donne au tableau XII les résultats sous la forme habituelle; voici à 1550° K les susceptibilités par atome-gramme des trois alliages les plus dilués : à 9,6 % $\chi_a = 449.10^{-6}$; à

Tableau XII.

Alliages Au-Ni.

τ	9,6		17,2		29,2			45,0		
C	—		—		4,29			2,02		
θ	—		—		—8050°			—3225°		
	T	$10^{-2}/\chi$	T	$10^{-2}/\chi$	T	$10^{-2}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-2}/\chi$	$10^{4}.c$
	1572	1200	1568	1220	1562	1315	731	1572	1394	344
	1518	1180	1514	1250	1507	1310	729	1519	1375	345
	1462	1190	1457	1250	1447	1300	730	1462	1360	345
	1413	1190	1408	1230	1401	1300	727	1412	1346	345
	1369	1180	1354	1220	1346	1280	733	1358	1330	342
	1343	1170	1310	1230	1317	1280	731	1314	1316	345
	1315	1200	1567	1250	1558	1315	730	1570	1385	346
	1568	1200	*1278*	*1240*	1269	1280	728	*1273*	*1315*	
	1270	*1200*	*1089*	*1330*	*1063*	*1290*		*1121*	*1298*	
	1089	*1200*	*743*	*720*	*744*	*357*		*787*	*480*	
	907	*1210*								

τ	58,7			68,8			78,4		
C	1,29			1,06			0,95		
θ	—1590°			—1100°			—815°		
	T	$10^{-2}/\chi$	$10^{4}.c$	T	$10^{-2}/\chi$	$10^{5}.c$	T	$10^{-2}/\chi$	$10^{5}.c$
	1567	1437	220	1565	1464	1822	1558	1470	1615
	1513	1419	219	1455	1409	1814	1541	1462	1611
	1457	1394	219	1406	1376	1821	1519	1446	1614
	1408	1366	219	1563	1466	1817	1499	1431	1617
	1354	1345	219				*1473*	*1410*	
	1310	1318	220				*1456*	*1400*	
	1565	1437	220				*1441*	*1388*	
	1215	*1310*					1568	1476	1615

17,2 % $\chi_a = 473.10^{-6}$; à 29,2 % $\chi_a = 492.10^{-6}$. Enfin, la variation de C et θ est représentée figure 7.

§ 22. — **Autres alliages du nickel.** — Faute de pouvoir monter à assez haute température, je n'ai pu étudier avec d'autres solvants des solutions assez concentrées pour présenter un paramagnétisme variant comme 1/T.

TABLEAU XIII.

Divers alliages du nickel.

	Sb-Ni				*Bi-Ni*		*Zn-Ni*		*Cu-Ni*	
τ	66		80		30,8		56		10,5	
a	5,8 %		1,1 %		8,1 %		1,2 %		1,6 %	
	T	$10^7.\chi_a$	T	$10^7.\chi_a$	T	$10^7.\chi_a$	T	$10^7.\chi_a$	T	$10^6.\chi_a$
	1561	1226	1556	1962	1543	1697	1507	1841	1567	267
	1525	1198	1498	1956	1478	1574	1475	1829	1539	267
	1487	1177	1439	1944	1414	1543	1452	1812	1490	261
	1413	1123	1397	1931	1325	1456	1532	1835	1466	261
	1559	1231	1561	1962	*1265*	*1443*	1426	1818	*1409*	*241*
	1265	*797*	*1230*	*1806*	*1193*	*1443*			*1358*	*228*
			991	*1962*	1550	1698			1564	268
			565	*2678*	*1080*	*1723*			*1261*	*220*
									602	*166*

Tous les alliages figurant au tableau XIII ont un paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que T. J'ai calculé pour chacun le taux de variation par 100 degrés : $a = (\chi_a^{1550} - \chi_a^{1450})/\chi_a^{1550}$.

Pour un même solvant, la susceptibilité dépend de la concentration; elle varie relativement peu à la solidification.

Les valeurs obtenues sont comparables à celles observées antérieurement à l'état solide. Vogt et Krüger (31) ont donné pour les or-nickel à température ordinaire 380.10^{-6}. M. Néel (32) a décrit une méthode pour calculer la part k de la sus-

ceptibilité qu'il faut attribuer au paramagnétisme constant : on ajuste k, C et θ pour que les résultats soient exprimés par la formule $(\chi - k)\ (T - \theta) = C$. Appliquée aux Ni-Sb de Manders, elle donne entre 99 et 96 % de Ni, des valeurs de k par atome-gramme qui vont de 42,7 à $84{,}10^{-6}$. Enfin, les valeurs observées par Gustafson pour les Cu-Ni vont de 170 à 250.10^{-6}.

CHAPITRE VI

Les alliages du chrome.

§ 23. — **Les alliages Sb-Cr.** — Seuls les chrome-or avaient jusqu'ici été étudiés (Néel, 1) : les susceptibilités des solutions solides à 6 %, 11 % et 22 % ont été mesurées entre 10° et 700° C. L'alliage à 6 % obéit à une loi de Weiss dans

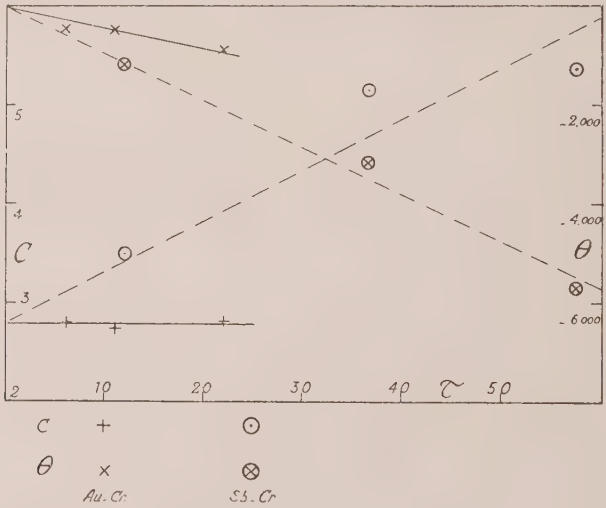

Fig. 8. — Alliages du chrome.

tout l'intervalle de températures; pour les deux autres la représentation $1/\chi$ —T se fractionne en plusieurs droites. On trouvera figure 8 les valeurs de C et θ correspondant aux températures les plus élevées.

Je n'ai étudié que trois alliages antimoine-chrome (tableau XIV). Le chrome se dissout difficilement; il faut donc maintenir longtemps les échantillons à haute température; il en résulte une forte attaque du creuset d'alumine. Cette cause

d'erreur est d'autant plus importante que l'alliage est plus concentré.

La représentation $1/\chi$ —T de la solution à 11,9 % tourne sa concavité vers l'axe des $1/\chi$. On peut l'assimiler à une droite en première approximation. Pour la solution à 36,6 %, les erreurs accidentelles sont notables. Les valeurs de C et θ de la

Tableau XIV.

Alliages Sb-Cr.

%	11,9			36,6			57,3		
C	3,50			5,14			5,36		
θ	—1158°			—3150°			—5670°		
	T	$10^{-4}/\chi$	10^4.c	T	$10^{-4}/\chi$	10^4.c	T	$10^{-4}/\chi$	10^4.c
	1562	4062	670	1547	4752	989	1569	7021	1031
	1501	3944	673	1509	4695	994	1520	6982	1030
	1445	3873	673	1477	4661	993	1505	6952	1032
	1397	3782	675	1420	4595	994	1457	6912	1031
	1344	3712	674	1527	4687	998	1431	6898	1030
	1302	3638	676	1385	4593	988	1548	7010	1031
	1552	4044	671				*1392*	*6898*	
	1203	3524	670				*1299*	*5380*	
	1043	*3352*					*1186*	*4766*	

loi de Weiss suivie, avec les réserves faites, par les trois alliages sont reportées figure 8. On remarquera l'analogie de leur évolution, en fonction de la concentration, avec celle présentée par les solutions du manganèse : C et θ croissent lorsque le titre croît. Une extrapolation grossière à la concentration nulle donne une constante de Curie de 2,8, sensiblement la même que celle qu'on peut tirer des expériences de M. Néel sur les Au-Cr.

CHAPITRE VII

Conclusions de cette étude.

§ 24. — **Les résultats pour les alliages très dilués.** — Si l'on prolonge jusqu'à la concentration zéro les courbes donnant la variation de C en fonction du titre atomique des solutions dans l'or, du manganèse, du fer et du cobalt, en faisant abstraction, pour ce dernier, des résultats relatifs à l'alliage le plus dilué, on trouve comme valeur limite 4,36 pour Mn, 2,7 pour Fe, 2,34 pour Co.

L'extrapolation faite pour les solutions du manganèse dans le cuivre et l'argent fournit la même valeur limite, celle faite avec les solutions dans l'antimoine et le zinc, des valeurs sensiblement plus petites, de l'ordre de 3,6 à 4.

Enfin, les points de Curie de ces cinq séries d'alliages tendent vers une valeur voisine de zéro, en mettant à part toutefois le cas du cobalt. La valeur limite pour les Au-Fe est positive de quelques dizaines de degrés; pour les solutions du manganèse elle est faiblement négative.

Les alliages du chrome avec l'antimoine donnent à la limite approximativement $C = 2{,}8$ et $\theta = 0°$.

Tous les autres alliages étudiés, Fe-Sb, Fe-Zn, Co-Sb, Ni-Au, Ni-Sb,.... et même les Co-Au, si l'on tient compte des résultats relatifs à l'alliage le plus étendu, fournissent pour la dilution infinie des valeurs très grandes de C et des θ négatifs de plusieurs milliers de degrés [1], présentent un paramagnétisme constant ou ont une susceptibilité qui varie dans le même sens que la température (cas des alliages de Co et Ni avec des métaux polyvalents).

---

[1] On peut rapprocher de cette évolution celle signalée pour certaines solutions acqueuses de $CoCl^2$ à moins de 2 % par Fahlenbrach (78).

Il semble que la valence du solvant a une importance primordiale pour la valeur de la constante de Curie limite ou l'apparition de susceptibilités à variation anormale. Aux chapitres suivants je rattacherai ceci à des faits empruntés à d'autres domaines.

§ 25. — **L'influence de la concentration.** — On a déjà vu (§ 23) l'analogie entre l'évolution des valeurs de C et θ en fonction de la concentration pour les alliages du chrome et pour ceux du manganèse : lorsque la concentration croît, on évolue vers le paramagnétisme constant du métal pur.

Dans les mêmes conditions, on évolue pour tous les alliages du fer et du cobalt vers un paramagnétisme à point de Curie positif de plusieurs centaines de degrés. Pour le nickel, les valeurs de C et θ mesurées dans d'assez mauvaises conditions (sur quelques dizaines de degrés seulement) ne permettent pas une extrapolation, même grossière, au métal pur.

D'une manière générale, pour étudier complètement l'évolution du paramagnétisme des alliages en fonction de la concentration, il fallait pouvoir dépasser notablement le point de fusion du métal pur. Dans ce but, une installation permettant des mesures à 2000° K était en cours de montage. J'en expose ci-dessous les parties essentielles, en précisant l'état d'avancement de leur réalisation.

§ 26. — **Installation pour des mesures à 2000° K.** — Le quartz se ramollit dès 1600° K; l'alumine et les autres réfractaires résistant à haute température ne peuvent être travaillés en ampoules vidées et scellées. Il est donc nécessaire de placer dans le vide la balance magnétique. Pour le chauffage on peut utiliser soit un four à résistance en molybdène ou en tungstène, soit un four à induction. J'ai adopté cette dernière solution : entre autres avantages on évite ainsi la limitation de température qu'imposerait forcément la tension de vapeur du métal d'un élément chauffant. La température était mesurée optiquement.

a) *Les mesures magnétiques* étaient faites à l'aide d'une bonne balance de précision. L'échantillon, placé dans un creuset en alumine spécialement dessiné pour permettre les visées pyrométriques, était suspendu à une vingtaine de centimètres au-dessous de l'un des plateaux. Un ensemble de dispositifs permettait son centrage latéral au moment de l'introduction. Le centrage en hauteur par rapport à l'électro-aimant était réalisé par déplacement de ce dernier : il était monté dans ce but sur un berceau pivotant autour d'un axe horizontal placé suffisamment loin pour que les déplacements de l'électro soient assimilables à une translation et commandé par une vis normale. Les forces étaient mesurées par compensation électro-magnétique : la bobine du dynamomètre à aimant permanent était suspendue à la place du deuxième plateau de la balance. On trouvera une description d'un dynamomètre analogue dans la deuxième partie du présent mémoire (§ 6).

Pour pouvoir obtenir, avec une période de 1 seconde, la sensibilité de 1/100^{e} de milligramme, les déplacements de l'extrémité du fléau étaient amplifiés à l'aide d'un dispositif à miroir semblable à celui qu'on emploie sur les balances de translation (voir 2^{e} partie).

Enfin le fléau était commandé de l'extérieur par un rodage.

b) *Le four à induction* devait être alimenté par un oscillateur de fréquence 10^{6}, d'une puissance de 11 kw., équipé de la lampe E 1458-S. F. R. en montage Hartley. Seule l'installation de l'alimentation haute tension était achevée. Elle comportait 6 valves à vapeur de mercure, montées en redresseur hexaphasé [1]. Le courant n'était filtré que par une seule self à fer. Il pouvait atteindre 1 a. sous 12.000 volts.

Le four devait être intercalé dans le circuit oscillant principal. Il pouvait être déplacé verticalement par rapport à l'échantillon : on pouvait ainsi amener ce dernier dans une zone où le champ haute-fréquence est sensiblement uniforme

---

[1] Le transformateur et le matériel d'isolement avaient été mis à ma disposition par l'Electricité de Strasbourg, que je remercie.

et donc annuler les forces électromagnétiques. C'est aussi en vue de réduire le plus possible ces forces qu'on a adopté la fréquence de 10^6 : elles sont en effet proportionnelles à $I dH/dx$, I étant le courant total induit dans l'échantillon, dH/dx la variation du champ H. F. le long de l'axe du four; or, à puissance dissipée égale, le courant I sera plus faible en fréquence plus élevée, puisque circulant alors dans une couche plus mince, le circuit qu'il parcourra aura une résistance plus forte. On montre aisément que les forces électromagnétiques varient comme la racine carrée de la fréquence si l'on impose l'énergie à fournir à l'échantillon. Il aurait fallu dépasser notablement un million de périodes et aborder le domaine des ondes courtes avec ses difficultés spéciales pour réaliser un gain appréciable.

Le calcul des éléments de l'oscillateur a été fait pour la puissance maximum débitée; les températures plus basses devaient être obtenues en agissant sur la tension primaire du transformateur d'alimentation à l'aide d'un autotransformateur à 10 tensions commutables en marche, et de résistances additionnelles.

c) La mesure des températures devait se faire à l'aide d'un micro-pyromètre à disparition de filament et coin mobile, analogue à ceux décrits par M. Ribaud, que j'avais spécialement construit. On devait viser à l'intérieur d'un tube adapté au couvercle du creuset. Les pièces d'optique interposées à l'intérieur de l'enceinte vidée étaient protégées des dépôts métalliques par des volets escamotables magnétiquement au moment des mesures.

En définitive cette installation, que quelques mois de plus auraient suffi à mettre au point, permettait de poursuivre les mesures magnétiques jusqu'à 2300° K, à condition de remplacer les creusets d'alumine par un meilleur réfractaire.

CHAPITRE VIII

Propriétés des métaux et alliages.

§ 27. — **La théorie électronique des métaux.** — Suivant les conceptions actuelles (50) (66) un métal est formé d'ions positifs, répartis aux sommets du réseau cristallin, noyés dans un gaz d'électrons dégénéré. L'ensemble étant neutre, la charge d'un ion positif est égale au nombre d'électrons cédés par l'atome au gaz environnant. Pour les éléments à couches électroniques internes complètes, on est conduit à admettre que les électrons de valence — électrons *s* et *p* — font partie du gaz collectif d'électrons et cessent donc d'appartenir en propre à un atome. Ainsi le cuivre perd son électron 4*s*, le zinc ses deux électrons 4*s*, l'antimoine ses deux électrons 5*s* et ses trois électrons 5*p*,....

Dans un alliage de deux métaux, chacun des atomes apporte sa contribution au gaz d'électrons comme s'il était entouré d'atomes de même espèce. Dans un métal, la présence d'un atome étranger de valence différente introduit donc un accident dans le champ électrique périodique où se déplacent les électrons libres. De plus, la densité du gaz d'électrons, exprimée par exemple à l'aide du nombre moyen d'électrons par atome, sera modifiée.

La perturbation du champ électrique se traduit en particulier par l'augmentation atomique ς de la résistance électrique : l'expérience a montré (Linde, 46) que cette augmentation était donnée, quand le métal de base est l'or, l'argent ou le cuivre, par une loi $\varsigma = a + b\ (N - N_0)^2$, N et N_0 étant les numéros de colonnes du métal ajouté et du métal de base dans le tableau périodique à 18 colonnes, a et b des constantes ne dépendant pour un solvant donné que de la ligne du soluté dans le tableau

périodique : la théorie (Mott, 50) rend bien compte de cette formule où $(N - N_0)$ n'est autre chose que la différence des charges des deux espèces d'ions. Nous verrons au § 28 comment déduire de la structure des alliages des renseignements sur la densité du gaz d'électrons.

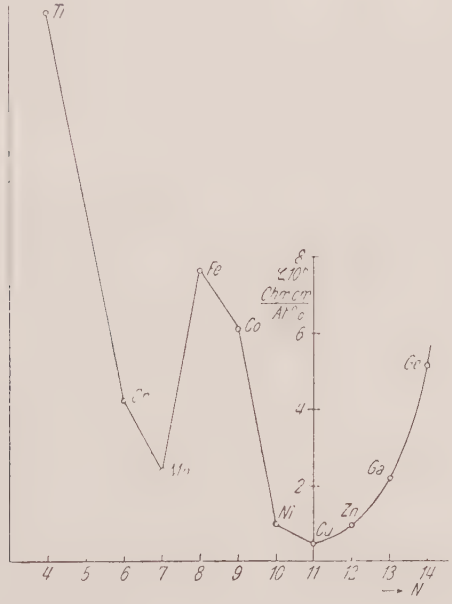

Fig. 9. — Augmentation de résistance des solutions dans l'or (Linde).

Pour les métaux à couches internes incomplètes, c'est-à-dire les éléments de transition, la question de la charge des ions est moins bien tranchée : dans ce cas on sait d'ailleurs que la valence chimique est très variable. On peut se demander par exemple si le fer cède 0, 1, 2 ou 3 électrons au gaz collectif d'électrons, autrement dit s'il lui reste 8, 7, 6 ou 5 électrons dans la couche $3d$. La mesure de l'augmentation de résistance due à une addition de l'élément dans le cuivre, par exemple, ne résout plus la question : on voit figure 9 que la loi simple valable dans la partie droite pour les métaux à couches complètes est en défaut dans la partie gauche. Pour

ceux qui sont ferromagnétiques, on peut déduire du moment à saturation des indications sur l'état de la couche 3*d* (cf. chap. IX) dans le métal homogène. Enfin les règles de structure de Hume-Rothery et les propriétés paramagnétiques des alliages apportent des renseignements.

§ 28. — **Les règles de structure des alliages de Hume-Rothery.** — Hume-Rothery (44) a mis en évidence l'apparition de certaines phases bien caractéristiques dans les alliages de

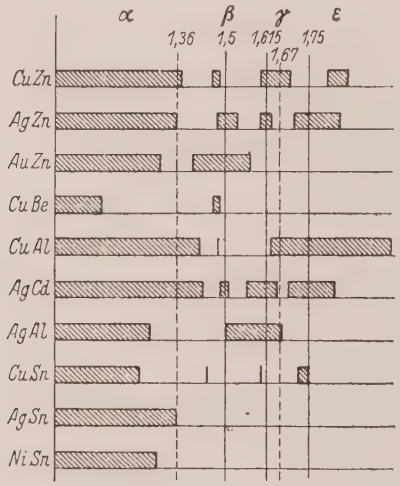

Fig. 10. — Règles de Hume-Rothery et résultats de l'expérience (Konobejewski).

Cu, Ag, Au, d'une part, avec Zn, Cd, Sn, Al,.... d'autre part, lorsque le rapport du nombre total d'électrons de valence des deux constituants au nombre total d'atomes présents prend une valeur voisine de certaines fractions simples : 3/2 pour une structure de cube centré ou de type Mn β (phase β), 7/4 pour une structure hexagonale compacte (phase ε), 21/13 pour une structure cubique particulière qui est celle du laiton γ (phase γ). Ces phases se distinguent des autres composés métalliques (51), que ceux-ci soient des composés de valence (homopolaire ou hétéropolaire) ou de dimension (formés par

interposition d'atomes de petit diamètre en certaines proportions dans les interstices d'autres plus grands), par le fait que la répartition des deux constituants aux sommets du réseau peut être désordonnée. Elles n'en constituent pas moins de véritables composés définis régis par une affinité particulière.

Les limites de solution solide de métaux ayant sensiblement même diamètre atomique sont une autre manifestation de ce nombre moyen d'électrons par atome : alors que Ag-Cu, Cu-Au sont miscibles à l'état solide en toutes proportions, la limite de solution solide du zinc dans le cuivre ou l'argent est voisine de 40 %, celle de l'aluminium, du gallium dans les mêmes est voisine de 20 %, celle des métaux tétravalents est voisine de 13 %, etc... Dans tous les cas, la limite de solution solide serait atteinte lorsque la concentration électronique a passé de 1 à 1,4 par atome environ (1).

La figure 10, empruntée à un mémoire de Konobejewski (52), montre dans quelle mesure les zones de stabilité des phases, représentées en fonction du nombre moyen d'électrons par atome sous forme de rectangles hachurés, obéissent aux règles de Hume-Rothery.

Inversement, de l'existence des phases de Hume-Rothery et de la position des limites de solution solide, on peut tirer des conclusions quant au nombre d'électrons extérieurs pour les métaux de transition. En étudiant leurs alliages avec le zinc, l'aluminium,... en particulier Eckman (54) a montré la nécessité d'adopter pour les éléments de transition 0 électron de valence quand ils sont dissous dans des métaux polyvalents. Du fait qu'on n'a pas mis en évidence des phases de Hume-Rothery dans les solutions de Ni, Co, Fe, Mn,.... dans les métaux monovalents (Cu, Ag, Au), certains auteurs ont déduit que, dans ces conditions, les métaux de transition n'avaient qu'un électron de valence (Dehlinger, 11). D'après la règle des solutions solides, on devrait alors s'attendre à une miscibilité

(1) D'autres facteurs, en particulier le réseau et les dimensions des constituants, interviennent en réalité et déplacent cette limite dans un sens ou dans l'autre.

en toutes proportions. Or, pour les Mn-Cu, la limite (61) (65) est à 52 %, pour les Mn-Ag elle est à 46 % et pour les Mn-Au elle est à 50 % atomiques de manganèse; pour le cobalt et le fer dissous dans les métaux monovalents, la miscibilité reste aussi toujours partielle : presque nulle dans l'argent, elle atteint 60 % dans les Fe-Au. Seul le nickel forme avec l'or et le cuivre — mais non avec l'argent — des solutions solides de toutes concentrations. Une conclusion tirée d'un ensemble de faits aussi discordants demande, pour être retenue, des justifications empruntées à d'autres domaines de la physique.

§ 29. — **Règles de Hume-Rothery et théorie des métaux.** — L'interprétation théorique des règles de Hume-Rothery a été abordée par Jones (53) et développée simultanément par Mott et Jones (50) et Konobejewski (52) à l'aide des propriétés énergétiques du gaz d'électrons.

Supposons tout d'abord les électrons libres, au zéro absolu : ils occupent alors la configuration d'énergie minimum compatible avec le principe d'exclusion de Pauli; on dit que le gaz est dégénéré. Chaque cellule de l'extension en phase sera occupée par deux particules de spins opposés. Si l'on représente le nombre de cellules disponibles en fonction de l'énergie qui leur correspond, on obtient une parabole. Cette courbe n'est remplie que jusqu'à l'énergie w_0 (fig. 11 *a*), déduite du nombre d'électrons présents; on dit qu'on a une distribution de Fermi. w_0 définit la largeur de la *bande*. Le remplissage reste le même tant que la température est notablement inférieure à une certaine valeur $T_0 = w_0/k$ (k, constante de Boltzmann), appelée température critique ou température de dégénérescence, puis il est modifié comme l'indique la figure 11 *b* : l'application de la statistique de Fermi-Dirac donne la forme du remplissage. T_0, donné par la relation $T_0 = 3{,}01.10^5\ (n\varrho/A)^{2/3}$ pour un métal de densité ϱ, de poids atomique A, ayant n électrons libres par atome, est de l'ordre de quelques dizaines de milliers de degrés. Aux températures normalement atteintes tout se passe comme si l'on était au zéro absolu.

Une conception aussi simplifiée ne rend compte que d'un nombre limité de faits. Il faut tenir compte du champ électrostatique périodique, ayant la période du réseau où se déplacent les électrons. Il en résulte l'apparition de certaines valeurs critiques E de l'énergie. La bande, toujours parabolique aux faibles valeurs de l'énergie, cessera de l'être au voisinage de E et prendra l'allure de la courbe de la figure 11 *c*. Des bandes analogues correspondent à des intervalles d'énergie supérieure; certaines d'entre elles peuvent chevaucher.

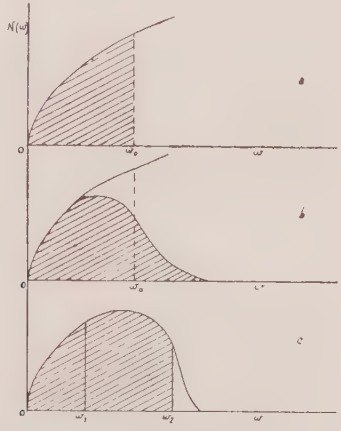

Fig. 11. — Remplissage de bandes.

Si la bande n'est remplie que jusqu'en w_1, il n'y a pas lieu de tenir compte des valeurs critiques de l'énergie. L'addition de nouveaux électrons dus à un métal de plus forte valence aura pour effet de déplacer vers w_2 l'énergie maximum des électrons, en vertu du principe d'exclusion. On démontre que lorsque le remplissage approche de la limite supérieure de la bande, il se produit, en général, un changement de structure (1).

(1) Un développement complet de la question, d'ailleurs plus suggestif au point de vue de l'influence de la structure, se fait en raisonnant sur les zones de Brillouin (73) (74). La distribution de Fermi se traduit dans l'extension en moments par le fait que le vecteur k, défini par la direction de la normale et la fréquence de l'onde associée à chaque électron, a son extrémité à l'intérieur d'une sphère. Les valeurs critiques de l'énergie se produisent sur les plans réticulaires du réseau réciproque, qui défi-

Enfin, il faut remarquer que, au lieu d'avoir un niveau énergétique bien défini comme dans l'atome libre, les électrons *s* — et *p* pour les métaux où ils font partie du gaz collectif d'électrons — ont une bande d'énergie permise. Cet élargissement des niveaux se produit aussi pour des électrons restés attachés à l'ion, électrons *d* du cuivre, de l'argent et de l'or, électrons 2*p* de l'aluminium... Leur bande est pleine pour le même nombre d'électrons que le niveau correspondant. Les couches internes des ions gardent des niveaux fins.

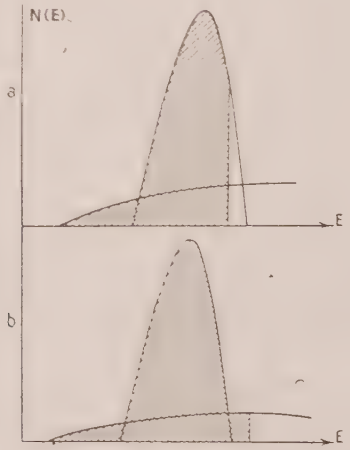

Fig. 12. — Bandes du nickel (*a*) et du cuivre (*b*).

Quand, dans le rayonnement X, des électrons sautent du niveau 3*d* du cuivre, par exemple, à un niveau intérieur, il y aura émission d'une bande et non d'une raie. La répartition de l'intensité dans la bande en fonction de la fréquence est en relation simple avec le nombre d'électrons en fonction de *w*, tel qu'il est représenté par exemple figure 12, d'après Mott, pour le cuivre et le nickel. Des formes de bandes ont été calculées par Mott, Slater (41)...; Farineau (42) a donné quelques formes expérimentales de bandes.

---

nissent des polyèdres appelés zones de Brillouin. L'addition d'un métal de valence supérieure a pour effet d'augmenter le diamètre de la sphère de Fermi du métal de base. Lorsqu'on se rapproche d'une limite de zone de Brillouin, la sphère se déforme, d'où une bande comme celle de la figure 11 *c*. Enfin au voisinage immédiat du polyèdre, les conditions énergétiques favorisent un changement de structure.

CHAPITRE IX

La théorie des propriétés magnétiques.

§ 30. — **Paramagnétisme à loi de Curie et de Weiss.** — On peut rapprocher des ions définis au chapitre précédent (§ 27), les ions qui se forment dans certains composés hétéropolaires. Alors que les ions dans les métaux résultent d'un atome ayant cédé ses électrons de valence au gaz collectif d'électrons du réseau, les ions des solutions salines résultent par exemple de la cession des mêmes électrons à un autre élément, dont ils ont complété la couche extérieure à huit électrons, formant ainsi un anion. Si l'on fait abstraction de complications éventuelles [1] dues au proche voisinage des ions dans les métaux, leur structure électronique doit être la même que celle des ions dans les sels. Or les propriétés magnétiques de ceux-ci sont connues. Si l'un des ions d'un sel a une couche électronique incomplète, le sel est paramagnétique : il obéit à une loi de Curie $\chi = C/T$ ou de Weiss $\chi = C/(T - \theta)$, au moins dans certains intervalles de température.

Kossel, puis Cabrera (62) ont montré que le nombre d'électrons de la couche incomplète commande en première approximation les valeurs de la constance de Curie C : les sels chromeux et manganiques avec 4 électrons dans la couche 3 d, les sels de vanadium divalent, de chrome trivalent et de manganèse tétravalent avec 3 électrons dans la couche 3 d ont respectivement, à peu de chose près, même constante de Curie.

---

(1) On constate en particulier dans les alliages (voir § 29) un élargissement des niveaux énergétiques.

J'admettrai dans ce qui suit que les constantes de Curie des ions dans les métaux dissous, lorsqu'ils sont paramagnétiques à loi de Weiss ou de Curie, dépendent aussi uniquement de la configuration de la couche incomplète.

Le paramagnétisme (38) (43) (60) (63) est dû à des porteurs dont le moment μ dépend uniquement des nombres quantiques définissant leur état électronique. Supposons d'abord ces porteurs libres (ce serait le cas d'un gaz sous faible pression); la substance obéit à une loi de Curie et $\mu = 2{,}84 \sqrt{C}\ \mu_B$ où μ_B est le magnéton de Bohr, valant 9.174 erg. gauss $^{-1}$. Soient L le nombre quantique orbital résultant, S le spin résultant, J le nombre quantique interne de l'état fondamental, tel qu'on le déduit des règles de Hund. Si le couplage L-S est fort, c'est-à-dire si l'énergie de couplage est grande par rapport à kT, ou encore si le multiplet est large, on a

$$\mu^2 = g^2\ J\ (J+1)\ \mu_B{}^2 \qquad (1)$$

où g, facteur de Landé, est donné par la formule

$$g = 1 + \frac{J\,(J+I) + S\,(S+I) - L\,(L+I)}{2J\,(J+1)}$$

Si le couplage L-S est faible, c'est-à-dire si le multiplet est étroit, on a

$$\mu^2 = \left[L\,(L+1) + 4S\,(S+1) \right]\ \mu^2{}_B \qquad (2)$$

Enfin, si l'énergie de couplage est comprise entre ces deux valeurs extrêmes, les ions pourront ne pas être tous dans le même état (état fondamental); une fraction plus ou moins importante sera dans des états excités. Van Vleck a fait les calculs en tenant compte de la largeur réelle des multiplets telle qu'on la déduit des données spectroscopiques.

Pour les terres rares, sauf Eu et Sm, la formule 1 est applicable. Les moments observés sont en bon accord avec les moments calculés (1). Les propriétés de l'europium et du

(1) Rappelons que le moment à saturation ferromagnétique prévu par la théorie est $gJ\ \mu_B$ et non $g.\ J\ (J+1)\ \mu_B$ Cette formule a été vérifiée pour le gadolinium (67) : on a trouvé 7,12 au lieu de la valeur 7 donnée par le calcul. Il y a là d'ailleurs une preuve de l'identité de configuration des ions dans les métaux et dans leurs sels.

samarium s'interprètent en tenant compte de la largeur finie du multiplet.

On attribue ce succès de la théorie au fait que dans les terres rares, la couche incomplète $4f$ est préservée des perturbations extérieures par les couches $5s$ et $5p$. En effet les résultats ont été moins heureux dans les métaux de transition de la famille du fer. Pour rendre compte des propriétés de ces derniers, Bose et Stoner ont admis que seul le spin contribuait librement au moment du porteur, le moment orbital étant totalement ou partiellement bloqué. Si le blocage est total, on a

$$\mu^2 = 4\,S\,(S+1)\,\mu^2_B \qquad (3)$$

M. Foëx a montré (62) que pour le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre divalents, et les ions isoélectroniques, cette formule ne rend guère mieux compte des résultats expérimentaux. Sucksmith (68), en déterminant le facteur de Landé par une mesure d'effet gyromagnétique, a effectivement constaté que pour Fe" et Co" le blocage ne pouvait être que partiel.

Van Vleck admet que le blocage est dû, dans les sels solides, à un champ électrique cristallin, dans les solutions, à un champ structural dissymétrique dû aux fluctuations des voisins ou aux ions ou molécules fixées sur les ions magnétiques [1] (molécules d'eau de coordination par exemple).

Au tableau XV sont réunies les valeurs (40) (63) d'après les formules 2 et 3 pour diverses configurations de la couche $3d$. On y trouvera aussi les valeurs calculées par Van Vleck dans divers cas particuliers en tenant compte de la largeur réelle du multiplet et les valeurs observées pour les ions dans les sels.

Sauf pour le chrome et le manganèse ces dernières sont légèrement supérieures à ce que fait prévoir la formule 3; le moment orbital n'est donc pas entièrement bloqué.

---

[1] L'hydratation des ions, et les énergies qu'elle met en jeu sont mises en évidence par un grand nombre de phénomènes (72).

Au champ structural qui bloque le moment orbital et qui est dû aux atomes non magnétiques, se superpose un champ moléculaire dû aux porteurs de moment. Heisenberg a pu l'expliquer grâce aux actions d'échange qui interviennent dans la mécanique ondulatoire. Il se traduit au point de vue du paramagnétisme par la substitution de $T - \theta$ à T dans la loi de Curie qui devient alors une loi de Weiss : θ est positif

Tableau XV.

Configuration	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
Orbites bloquées	4,90	5,92	4,90	3,87	2,84	1,73
Multiplet étroit	5,48	5,92	5,48	5,20	4,47	3,0
Van Vleck	4,25 (Cr″) 3,80 (Mn″)	5,92	6,54 (Fe″)	6,56 (Co″)	5,56 (Ni″)	3,53 (Cu″)
Valeurs expérimentales	4,83	5,88	5,25 à 5,53	4,44 à 5,25	3,23 à 3,43	1,8 à 2,2

ou négatif. Dans le premier cas le corps est ferromagnétique aux températures inférieures à θ; si le champ moléculaire est négatif et suffisamment intense, on obtient au contraire un paramagnétisme constant; c'est ce qu'on a appelé l'antiferromagnétisme (voir § 31).

On s'attendrait à trouver un champ moléculaire d'autant plus faible que les porteurs sont en moyenne plus éloignés les uns des autres et en particulier un θ nul pour les solutions infiniment diluées. Il n'en est pas toujours ainsi (62). Van Vleck admet que le θ résiduel de l'ordre de quelques degrés à quelques dizaines de degrés qu'on trouve même aux concentrations presque nulles doit être attribué à une répercussion des actions qui entraînent le blocage du moment orbital : elles agissent sur le spin par l'intermédiaire du couplage L.-S. Remarquons d'ailleurs que pour Mn″ et Fe‴ cette explication est en défaut puisque L est nul.

§ 31. — **Paramagnétisme constant.** — Des métaux de transition tels que manganèse et chrome ont des susceptibilités constantes de l'ordre de quelques 10^{-4} par atome-gramme. On les a interprétées (8) (34) (32) (63) par l'hypothèse d'un champ moléculaire négatif qui oriente antiparallèlement les porteurs : un champ extérieur fait apparaître un léger angle entre eux, d'où un moment résultant; la température n'intervient pas dans ce mécanisme.

Certains composés tels que les cobaltammines ont une susceptibilité constante de l'ordre de quelques 10^{-5} par atome-gramme de Co : on admet que moments d'orbite et de spin sont cette fois bloqués par un champ structural, ce dernier par l'intermédiaire du couplage L-S, mais qu'il reste une composante haute-fréquence du moment due à l'altération, indépendante de la température, de la rotation des vecteurs L et S autour de leur résultante J.

Le paramagnétisme presque constant au-dessus de la température ordinaire et de l'ordre de 10^{-3} par atome de samarium de Sm^2O^3 a été attribué par Van Vleck à un équilibre d'ions dans divers niveaux: la différence d'énergie de ces niveaux est de l'ordre de kT pour $T = 300°$ K. La courbe théorique de la variation de susceptibilité avec T concorde de manière satisfaisante avec les résultats de l'expérience.

Le paramagnétisme constant des alcalins, de l'ordre de quelques 10^{-6} par atome-gramme, est dû au gaz d'électrons dégénéré (§ 29).

Pour calculer la susceptibilité, on remarque que le champ magnétique retourne le spin de l'un des électrons de quelques cellules. En vertu du principe d'exclusion ces électrons doivent alors changer de cellule et prennent forcément une énergie plus grande que w_0. L'augmentation d'énergie de la configuration est égale à l'énergie magnétique, dans le champ appliqué, des spins qui ne sont plus compensés. On démontre que la susceptibilité atomique pour un métal ayant n électrons de valence est :

$$\chi_A = 0{,}558.\ n\ /T_0 \qquad (4)$$

Il en est de même dans le cas du cuivre, dont la bande 3*d* est remplie; si sa susceptibilité est négative, c'est qu'un important diamagnétisme vient se superposer.

Lorsque la bande 3*d* est peu remplie, on peut encore appliquer la formule 4 au-dessous de la température de dégénérescence; il en est de même lorsque la bande 3*d* est presque complètement remplie : on raisonne alors sur les trous positifs, c'est-à-dire sur les électrons manquants, au lieu de raisonner sur les électrons présents ; on prend pour n le nombre des trous positifs.

Pour le palladium et le platine, on obtient l'ordre de grandeur de la susceptibilité en prenant pour T_0 les valeurs, de l'ordre de 1000°, calculées d'après la chaleur spécifique à très basse température, etc... Pour le nickel (T_0 env. 3000°), la formule 4 ne s'applique pas. M. Néel (39) a montré qu'il fallait admettre dans ce cas un couplage entre spins des trous positifs dans la bande.

Enfin, le paramagnétisme constant d'une liste de composés signalés par M. Foëx (18), de l'ordre de 10^{-5} par atome-gramme pour $TiCl^4$, Vo^3Na^2, ..., égal à 10^{-4} pour NiAs, pas plus que celui de certains alliages (§ 33) n'a pu être expliqué.

§ 32. — **Paramagnétisme de bandes.** — Lorsque le remplissage de la bande prend la forme décrite figure 11 *b*, c'est-à-dire quand T devient comparable ou supérieur à T_0, la formule 4 n'est plus valable; en particulier, à très haute température par rapport à T_0, la susceptibilité sera donnée par la formule

$$\chi_A = \frac{0{,}372}{T}\, n \left[1 - \frac{2}{3\sqrt{2\pi}} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} + \dots\right] \qquad (5)$$

A la limite elle obéit donc à une loi de Curie. Aux températures intermédiaires, la figure 13 donne la variation de l'inverse de χ en fonction de la température. Tout se passe comme si aux valeurs moyennes de T/T_0 le métal suivait une loi de

Weiss, du moins si on fait les mesures dans un intervalle de températures réduit, mais la constante de Curie et le point de Curie qu'on en déduit n'ont pas de signification physique simple. L'évolution de χ en fonction de T décrite à la figure 13 (d'après (50)) n'a été vérifiée pour aucun métal.

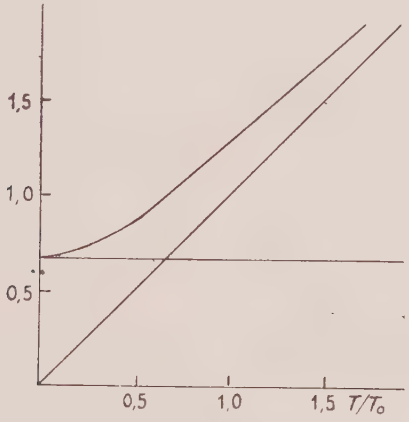

Fig. 13. — Courbe $1/\chi - T/T_0$ pour un gaz d'électrons.

M. Néel (39) a montré qu'il était possible de rendre compte des faits observés pour le nickel en admettant un couplage des électrons. On raisonne alors sur des assemblages d'électrons comme on l'a fait précédemment sur les électrons libres; le nombre de places possibles dans chaque cellule de l'extension en phase devenant plus grand il y aura abaissement de la température de dégénérescence qui pour le nickel devient alors de quelques centaines de degrés.

On peut introduire le champ moléculaire dans le paramagnétisme des bandes (74). Il convient de noter que ce point de vue néglige toujours le moment orbital.

§ 33. — **Alliages de Ni, Pd et Pt avec les métaux monovalents.** — Ces trois métaux doivent leur paramagnétisme, respectivement aux couches $3d$, $4d$ et $5d$ incomplètes. Alors que (20) les alliages dilués du palladium avec l'or et le cuivre et du platine avec le cuivre sont diamagnétiques, les alliages

du platine avec l'or et toutes les solutions du nickel ont un paramagnétisme constant dans ces conditions. Le paramagnétisme à loi de Weiss disparaît lorsqu'on a ajouté environ 60 % atomiques de métal monovalent. Pour le nickel, c'est aussi à cette teneur que disparaissent le ferromagnétisme (29) et l'excès de chaleur spécifique au-dessus du point de Curie (56) (50).

On interprète l'évolution en fonction de la concentration des alliages de Pd et Pt en admettant que les trous positifs de la couche *d* — 0,6 dans les deux cas — disparaissent au fur et à mesure de l'addition du cuivre ou de l'or : la couche 3*d* remplie progressivement au détriment des électrons *s* prendrait la configuration $3d^{10}$, sans contribution paramagnétique (cf. § 30).

Pour le nickel, Vogt (20) a suggéré la même interprétation. Si ses alliages sont paramagnétiques, c'est que la couche 3*d* se désagrégerait dans ces conditions. Le mécanisme de cette désagrégation n'a pas été décrit; mais si elle devait avoir pour résultat de rendre libres les électrons 3*d*, l'application de la formule 4 montre qu'il faudrait une température de dégénérescence T_0 de 20.000°, indépendante de la concentration puisque la susceptibilité n'en dépend pas; comme T_0 dépend du volume occupé par les électrons, on aboutit ainsi à une contradiction. La forme de la bande du nickel, telle qu'elle a été observée par Farineau et Morand (75) dans des Ni-Cu à 20 %, est incompatible avec des électrons libres : la faible variation d'allure de la bande depuis le nickel pur jusqu'à l'alliage le plus dilué permet de plus de rejeter une explication basée sur une désagrégation progressive de la couche 3*d*. (*n* variable dans la formule 4).

Enfin, au remplissage progressif de la couche 3*d* on a substitué un équilibre variable avec la concentration de deux sortes d'ions, l'un à couche *d* complète, l'autre à couche *d* incomplète : j'examinerai ce point de vue au paragraphe suivant.

Dans un autre ordre d'idées on a suggéré que la disparition du moment du nickel en solution diluée était due au fait que les électrons — ou les atomes — du solvant se disposaient antiparallèlement aux électrons d — ou aux atomes — du nickel. S'agissant des électrons (32) on admet alors la formation d'assemblages voisins de la liaison homopolaire qui donnent un paramagnétisme constant suivant un mécanisme analogue à celui des électrons libres. Pour les atomes, l'hypothèse — faite en vue de rendre compte des propriétés ferromagnétiques (55) des alliages — exige l'attribution d'un moment à des atomes à couche complète, tels que ceux de zinc, antimoine,... Malheureusement, aucune des deux conceptions ne rend compte des faits pour le palladium.

§ 34. — **Equilibre d'ions.** — Pour deux terres rares, le samarium et l'europium, Van Vleck a été conduit à admettre un équilibre, régi par la température, d'ions de même configuration mais d'état différent. Wolf (69) fait la même hypothèse pour les métaux de la famille du fer. Enfin, d'autres auteurs ont admis (20) (70) (71), pour interpréter en particulier les propriétés du nickel et de ses alliages, qu'il était formé de deux ions en équilibre, soit d^9 et d^{10}, soit d^8 et d^{10}.

Cet équilibre s'établit de telle sorte que pour le nickel pur il y ait en moyenne 0,6 trou positif environ. Farineau (42), en étudiant la bande L du nickel, a retrouvé ce chiffre déduit des données du ferromagnétisme.

M. Néel (39) a étudié les conditions générales de l'équilibre de deux ions et du gaz d'électrons suivant les méthodes de la thermodynamique. La proportion de A et B est déterminée par la concentration d'électrons, S, et celle-ci étant indépendante de la température, n ne change pas quand T varie.

Soit A la variété à couche d complète; la proportion de A doit croître lorsque S augmente : c'est effectivement ce que j'ai observé pour toutes les séries d'alliages étudiées; l'addition d'antimoine au nickel fait apparaître le paramagnétisme constant à des titres où pour l'or il n'est pas encore sensible

car un atome Sb cède 5 électrons alors qu'un atome Au n'en cède qu'un seul (voir § 40).

L'indépendance du rapport de A et B vis-à-vis de la température n'est par contre pas aussi bien vérifiée. Vogt et Krüger signalent la réapparition d'un paramagnétisme à loi de Weiss pour les or-nickel au-dessous de 150° K et l'attribuent au fait qu'à ces températures une fraction de l'ordre de 1 % du nickel se trouverait dans un état d^9.

Comment s'introduit le facteur température dans l'équilibre A-B? Considérons les atomes, c'est-à-dire l'ensemble des ions A ou B et de leurs électrons de valence, présents dans l'alliage. Si les différences d'énergie des deux atomes sont de l'ordre de grandeur de l'énergie d'agitation thermique kT, soit de 0,025 é-v. à la température ordinaire, et 0,13 é-v. aux plus fortes températures où des mesures aient été faites, on comprend que l'équilibre dépende de T. Les proportions sont régies par une loi de Boltzmann.

Voici par exemple les énergies des états homologues du nickel, du palladium et du platine, en électrons-volts par rapport à une origine arbitraire.

Tableau XVI.

	d^8s^2	d^9s^1	$d^{10}s^0$
Nickel	0	0,0166	1,194
Palladium	2,033	0,532	0
Platine	0	0,0675	0,497

En l'absence de perturbations, le palladium devrait donc être toujours à l'état d^{10}, le platine et le nickel à l'état d^8s^2 ou d^9s^2. Il n'en est pas ainsi pour plusieurs raisons :

1° Les niveaux donnés au tableau XVI sont relatifs à l'atome libre et neutre. Or l'atome de nickel une fois ionisé est plus stable dans la configuration d^9 (niveau —0,664 é-v.) que dans la configuration d^8 (niveau 0); la même interversion se produit aussi pour les configurations d^8 et d^7 du cobalt. Il y a donc tout lieu de penser que dans les conditions existant

dans les métaux, les niveaux d'énergie peuvent différer notablement de leurs valeurs pour les atomes libres.

2° Les valeurs des énergies données ci-dessus sont relatives à l'état fondamental; il n'est pas exclu que, dans les solutions métalliques, d'autres configurations soient plus stables.

3° Les atomes voisins produisent un élargissement des niveaux : le niveau $3d$ du nickel massif est étalé sur plus de 3 é-v.; il a encore plus de 2,6 é-v. de large dans des Ni-Cu à 20 % de Ni. Cet élargissement rend plausible l'existence simultanée de configurations d^{10} et d^9 ou d^8. Pour le nickel la proportion de ces dernières serait, en admettant les données du tableau XVI, accrue par une diminution de température : on explique ainsi la réapparition d'un moment dans les Au-Ni aux basses températures. Pour le palladium, dont l'état d^{10} est le plus stable, pareil phénomène ne doit pas se produire.

Notons en passant qu'une liaison homopolaire (cf. § 33), supposée endothermique, se décomposerait à basse température en vertu de la loi de Le Chatelier, libérant ainsi le moment des ions du nickel.

§ 35. — **L'interprétation des résultats relatifs aux solutions liquides.** — La plupart des résultats rapportés dans la première partie de ce mémoire s'interprètent en traitant les ions métalliques comme les ions des solutions salines. Comme pour ceux-ci on fera appel à l'hypothèse du blocage partiel ou total du moment orbitral par le champ dissymétrique des atomes du solvant ou des assemblages d'ions du solvant autour des ions du métal magnétique. On admet que le blocage est, dans une certaine mesure, fonction de la concentration.

Pour les alliages avec l'or du manganèse, du fer, et même, dans un très large intervalle de concentrations, du cobalt, on peut admettre que le métal de transition est sous forme d'*ions d'une seule espèce*. Ils seront examinés séparé-

ment. L'extrapolation à la dilution infinie, pour laquelle on doit s'attendre à trouver un champ moléculaire sensiblement nul, fournira la valeur du moment la moins perturbée par des interactions (cf. fig. 14 et 15). On en tirera des conclusions au sujet de la configuration électronique des ions. Les indications ainsi obtenues seront confrontées en particulier avec celles que donnent les règles du Humé-Rothery.

Pour tous les alliages du nickel, pour les alliages avec les métaux polyvalents de Mn, Fe, Co — pour ce dernier même pour ses solutions très diluées dans l'or — on est conduit à admettre l'existence d'un *mélange d'ions,* l'un d'eux, stable aux fortes concentrations, étant sans doute identique à ceux du métal pur, l'autre ayant un nombre réduit de trous positifs dans la couche 3*d*.

Aucune interprétation quantitative du paramagnétisme constant, ou variant en sens inverse de la loi de Weiss, n'a été proposée.

CHAPITRE X

Alliages contenant des ions d'une seule espèce.

§ 36. — **Moment et champ moléculaire à la dilution limite.** — Le nickel mis à part, les métaux de transition de la famille du fer conservent dans tout l'intervalle des concentrations un paramagnétisme variant suivant une loi de Weiss. J'ai réuni au tableau XVII les valeurs de C extrapolées pour la dilution infinie, et le moment magnétique μ, en magnétons de Bohr, qu'on en déduit par la formule $\mu = 2{,}84\ \sqrt{C}$. La valeur donnée pour le chrome est celle trouvée par M. Néel dans les alliages solides, celle du cobalt a été obtenue en faisant abstraction du résultat relatif à l'alliage le plus dilué.

Tableau XVII.

	Cr	Mn	Fe	Co
C	2,8	4,36	2,70	2,34
μ	4,8	5,92	4,67	4,33

On a remarqué que, pour les alliages dilués, le point de Curie était très voisin de zéro. Le champ moléculaire nul concorde avec l'idée qu'on se fait d'une solution diluée où les atomes, répartis au hasard, et en moyenne très loin l'un de l'autre, ne peuvent avoir d'action réciproque.

Les valeurs de θ légèrement différentes de 0, observées pour le fer par extrapolation, peuvent être attribuées au diamagnétisme de ce métal calculé par M. Néel (32) en partant des rayons atomiques donnés par Slater (49). La susceptibilité diamagnétique atomique serait -50.10^{-6}; la susceptibilité totale est donc $\chi = 50.10^{-6} + \Gamma/T$, où Γ est la constante de Curie

vraie; si l'intervalle de températures étudié était grand, les écarts à la loi de Weiss seraient notables, mais comme on est resté au voisinage de $T_0 = 1400°$, on peut développer $1/\chi$ en série et s'arrêter au terme du premier degré en $T - T_0$; il vient ainsi

$$1/\chi = \frac{T_0}{\Gamma - 50.10^{-6}\, T_0} + \frac{\Gamma}{(\Gamma - 50.10^{-6}\, T_0)^2}\,(T-T_0)^2$$

d'où Γ, constante de Curie vraie, égale à 2,84 et un θ apparent de $+35°$. La valeur de la susceptibilité diamagnétique estimée n'étant sans doute qu'une approximation grossière, on peut considérer l'ordre de grandeur obtenu comme satisfaisant.

La valeur négative observée pour le cobalt doit sans doute être attribuée à l'existence, même dans les alliages assez concentrés, d'une certaine fraction des ions qui pour l'alliage à 6,5 % donnent un θ négatif de plusieurs centaines de degrés et une grande valeur de C. Il est à supposer dès lors que la valeur extrapolée pour C est par excès.

Enfin, il faut peut-être rapprocher les valeurs de θ différentes de 0 de celles attribuées par Van Vleck aux répercussions du champ structural par l'intermédiaire du couplage L-S.

§ 37. — **Configuration électronique des métaux de transition.** — Le moment du chrome est en bon accord avec la valeur (cf. tableau XV) trouvée pour les ions salins et calculée pour la configuration $3d^4$ avec un moment orbital bloqué. Une configuration $3d^5$ serait incompatible avec l'expérience. Enfin, une configuration $3d^6$ paraît peu probable.

On peut admettre pour le manganèse une configuration $3d^5$, l'atome perdant donc aussi deux électrons en se dissolvant. Linde a tiré la même conclusion de ses expériences sur l'augmentation de résistance du cuivre par addition de Mn — sans en donner d'ailleurs une justification susceptible d'être retenue — : la faible augmentation de résistance (fig. 9) serait due à l'état S des ions Mn. Il faut néanmoins remarquer que le moment observé diffère peu de celui que présentent des

ions d^6 avec une contribution orbitale : les solutions solides (1) (2) (39) fournissent d'ailleurs des valeurs du moment légèrement plus petites que 5,9 : elles vont de 5,3 à 5,7.

Pour le fer, l'hypothèse $3d^6$ doit être rejetée : même avec la constante de Curie corrigée du § 36, le moment observé est encore un peu plus petit que la valeur calculée pour le spin seul. En l'absence d'une contribution orbitale, on verra au paragraphe suivant qu'il n'est pas possible d'expliquer la variation de la constante de Curie en fonction de la concentration. Les ions de fer sont donc dans un état $3d^7$, autrement dit le fer cède 1 électron de valence au collectif d'électrons.

En remarquant que, pour le cobalt, les alliages à 40 % ont un moment de 3,5 seulement, que d'autre part, pour des raisons signalées plus haut, il y a lieu de penser que la valeur $\mu = 4{,}33$ est plutôt par excès, on est conduit à admettre un état $3d^8$ et non $3d^7$ pour lequel le moment serait également compatible avec la valeur extrapolée, mais au minimum 3,87.

En définitive, alors que, dissous dans les métaux monovalents, fer et cobalt — ce dernier tant que la concentration n'est pas trop faible seulement — ne cèdent qu'un électron au collectif d'électrons, ainsi qu'on pouvait le prévoir d'après les règles de Hume-Rothery (cf. § 28), il n'en est pas de même du chrome ni sans doute du manganèse qui cèdent deux électrons de valence.

Les résultats de l'état liquide sont sans doute encore valables à l'état solide : je l'ai admis implicitement pour le chrome; les moments observés pour le manganèse dans les deux états physiques sont voisins. Enfin l'étude des bandes dans le spectre X de l'aluminium (42) a montré que la répartition énergétique des électrons ne changeait pas de façon sensible lors de la fusion.

Comment expliquer alors la différence importante entre les moments que j'ai mesurés et ceux qui ont été observés ou extrapolés pour les métaux purs solides, 3,19 pour le fer et 3,03 à 3,15 pour le cobalt (39) ?

La valeur du fer est plus petite, celle du cobalt est plus grande que le moment sans contribution orbitale avec la configuration que j'ai admise. Il y a lieu d'une part d'apporter une correction, due à la dilatation thermique, aux constantes de Curie mesurées : je n'en ai pas non plus tenu compte dans les solutions liquides, quoiqu'elle puisse atteindre plusieurs pour cent. Mais il faut d'autre part surtout se rappeler que la théorie du paramagnétisme basée sur l'hypothèse de porteurs identifiables a été faite essentiellement pour des milieux dilués. Les nombreuses interactions qui existent dans les métaux massifs (1), dont l'élargissement des niveaux d'énergie extérieurs sous l'influence des voisins est un exemple particulièrement suggestif, ne permettent plus de traiter les ions de Fe et Co comme dans leurs solutions étendues. Dans ces conditions, le moment orbital est sans doute bloqué et un paramagnétisme de bandes permettra de résoudre le problème de façon plus complète, au prix de l'introduction d'un nombre plus grand de paramètres.

L'interprétation de la variation de C et θ donnée ci-dessous ne peut donc prétendre à être valable dans tout l'intervalle de concentrations : elle ne tient compte que du champ moléculaire et du blocage du moment orbital.

§ 38. — **Les alliages du manganèse.** — J'aborde le problème dans deux cas extrêmes et tout à fait schématiques : *a*) le champ moléculaire est dû aux seuls voisins immédiats; l'aimentation moyenne par porteur est la même, qu'il y ait un ou le nombre maximum de voisins; elle est différente quand il n'y a aucun voisin de même nature; *b*) le champ moléculaire est dû à un nombre de voisins suffisamment grand pour ne plus être sujet à des fluctuations.

Dans la première hypothèse on est amené à calculer la probabilité pour un atome de Mn d'avoir soit 0, soit 1,2,... voisins

(1) Dans le cobalt les mesures ferromagnétiques mettent en évidence 0,7, dans le fer seulement 0,22 électrons cédés au collectif d'électrons par chaque atome.

de même nature. J'admets que, comme pour un cube à faces centrées, le nombre de voisins possibles est 12. Si q est la probabilité pour un porteur de n'avoir pas de voisin magnétique, p la probabilité pour qu'il ait un ou plusieurs voisins de même nature, la susceptibilité atomique du manganèse sera de la forme $\chi = p\alpha + q\beta/T$, où χ est la susceptibilité atomique du manganèse homogène, β la constante de Curie du manganèse dilué. D'où :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{p\alpha T + q\beta} \qquad (1)$$

Développons $1/\chi$ en fonction de $T\text{-}T_0$ au voisinage d'une certaine température T_0 :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T_0}{p\alpha T_0 + q\beta} + \frac{q\beta}{(p\alpha T_0 + q\beta)^2}(T\text{-}T_0) -$$

$$- \frac{pq\alpha\beta}{(p\alpha T_0 + q\beta)^3}(T\text{-}T_0)^3 + \cdots \qquad (2)$$

Si le terme en $(T\text{-}T_0)$ est négligeable, on obtient ainsi une loi de Weiss, dont la constante de Curie est $C = (p\alpha T_0 + q\beta)^2/q\beta$ et le point de Curie est $\theta = -T_0^2 p\alpha/q\beta$, augmentant tous deux par valeurs positives ou négatives respectivement, quand q tend vers zéro. L'erreur commise en se limitant à cette loi est $p\alpha(T\text{-}T_0)^2/CT_0$.

Si Q est la fraction des atomes magnétiques, on a $q = (1-Q)^{12}$. J'ai pris pour α la susceptibilité $7{,}85.10^{-4}$ observée pour un alliage à 95,4 % de la série Mn-Sb, pour β la valeur 4,36 et pour T_0 1300°. L'écart à la loi linéaire n'atteint qu'exceptionnellement 0,14 % pour $T - T_0 = 100°$ et reste le plus souvent de l'ordre de 1/10.000 pour cet intervalle. Enfin il faut remarquer que l'interaction de 2 atomes est sûrement inférieure à celle qui se produit pour 12 voisins, que la distance des porteurs, variable suivant le solvant, la concentration et même la température, ont été négligées et qu'on n'a pas tenu compte des porteurs des deuxième, troisième,... couches de voisins.

Dans l'hypothèse *b* on néglige complètement l'action des proches voisins pour ne considérer qu'une action d'ensemble. Toutes choses égales d'ailleurs, elle est d'autant plus faible que les distances interatomiques sont plus grandes et que la

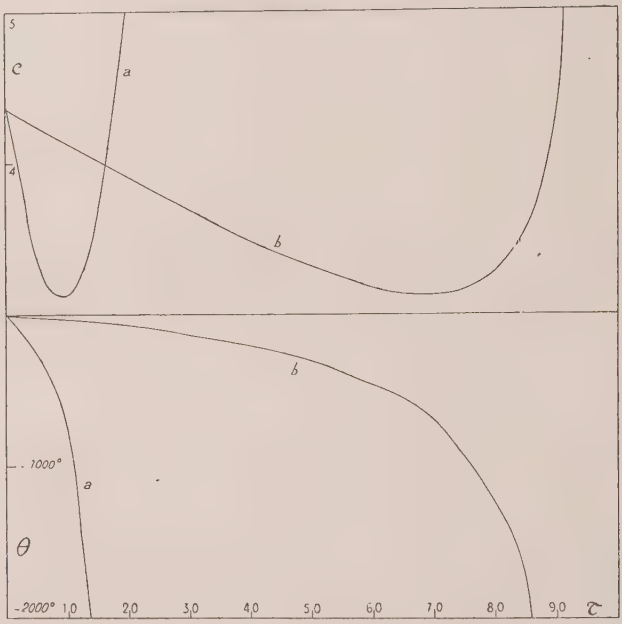

Fig. 14. — Cas du manganèse.

concentration atomique est plus faible. Si pour deux atomes les constantes du réseau diffèrent peu, on peut considérer qu'elles varient proportionnellement à la concentration. On peut rendre compte de ce fait en prenant par exemple $p=Q$ (1). La courbe *b* (fig. 14) donne l'évolution de C et θ en partant des mêmes valeurs de α, β et T_0 que ci-dessus. Tant que la concentration n'atteint pas 60 %, les écarts à la loi de Weiss de la formule 2 restent inférieurs à 0,1 % pour $T - T_0 = 100°$.

Les courbes de la figure 14 rendent bien compte de l'allure générale des variations observées de C et θ, en particulier de l'existence d'un minimum de C.

---

(1) Ceci correspond à un métal hypothétique où chaque atome a un seul voisin possible : ce voisin est de même nature ou de nature différente avec des probabilités P et Q respectivement.

La nature du solvant intervient par les distances qu'elle impose aux atomes voisins. Le tableau ci-dessous donne les distances interatomiques d_1 en Å à température ordinaire, les densités $\tilde{\omega}_1$ dans les mêmes conditions pour Au, Ag, Cu, les densités au point de fusion à l'état solide ($\tilde{\omega}_2$) et liquide ($\tilde{\omega}_3$) d'après les tables (11) et les distances interatomiques d_2 et d_3 déduites de ces chiffres au point de fusion en admettant que le réseau ne change pas.

Tableau XVIII.

	$\tilde{\omega}_1$	$\tilde{\omega}_2$	$\tilde{\omega}_3$	d_1	d_2	d_3
Au	19,3	18,2	17,3	2,878	2,94	2,99
Ag	10,5	9,7	9,3	2,883	2,96	3,00
Cu	8,93	8,35	8,0	2,55	2,61	2,65

Les valeurs plus petites de d_3 dans le cuivre font comprendre pourquoi les Mn-Cu prennent plus rapidement que les autres des θ très négatifs; à concentration égale, le champ moléculaire est plus fort.

Pour expliquer la différence de comportement des Au-Mn et Ag-Mn, malgré les distances interatomiques voisines des deux solvants, on peut supposer que dans les premiers la répartition des atomes ne se fait pas au hasard, préfigurant à l'état liquide le composé défini Au-Mn [1]. La probabilité pour un atome Mn d'avoir un Mn pour voisin immédiat serait dans ces conditions plus faible, et on conçoit dès lors que, dans l'hypothèse *a*, le paramagnétisme constant n'atteigne la même proportion qu'à une concentration plus forte de manganèse.

Signalons que l'influence sur le point de Curie de la solidification met aussi en évidence le rôle des distances atomiques :

(1) Il y aurait là une affinité se superposant à celle qui intervient pour les composés complexes dont on peut être conduit à admettre l'existence dans toutes les solutions, par analogie avec les solutions salines.

la contraction qui en résulte s'accompagne d'une augmentation en valeur absolue du champ moléculaire, et ceci est conforme à la loi de variation de l'énergie d'interaction en fonction des distances des couches $3d$, donnée par M. Néel (32) d'après les diamètres calculés par Slater (49)).

§ 39. — **Les alliages Fe-Au et Co-Au.** — Je négligerai tout d'abord pour les alliages du cobalt l'apparition de paramagnétisme constant mise en évidence par les propriétés de l'alliage le plus dilué. Je supposerai :

a) Le champ moléculaire n'est dû qu'aux voisins immédiats;

b) Le champ moléculaire est dû à l'ensemble des porteurs et les fluctuations de leurs distances n'ont qu'un rôle négligeable.

Dans le premier cas, on peut considérer l'alliage comme un mélange de plusieurs paramagnétiques différents constitués par les porteurs groupés par 1, 2, 3,... Leurs susceptibilités sont données par une loi de Weiss $C/T—\theta_n$ où C est le même pour tous, alors que θ_n dépend du nombre des voisins. On sait (Néel, 32) que θ_n est proportionnel au nombre de voisins. Si le nombre maximum de voisins est 12 et si θ est le point de Curie du métal pur on a alors $\theta_n = \theta.n/12$. Si p_0, p_1, p_2,... sont les probabilités pour un porteur d'avoir 0, 1, 2,..., voisins de même nature on a

$$\chi = C\ (p_0/T + p_1/T - \theta_1 + \ldots . \qquad \ldots . + p_{12}/T - \theta) \qquad (3)$$

En appliquant la formule (3) pour $T = 1500°$ et $T = 1600°$ au cas du cobalt pour lequel on admet $\theta = 1400°$ K, et utilisant les valeurs de p_0, p_1..., données par M. Néel (8), on trouve pour la constante de Curie et le point de Curie apparents en fonction de la concentration la loi de variation donnée figure 15. Avec un nombre de voisins un peu différent (cas du fer) et une valeur différente du point de Curie pour le métal pur l'allure générale des phénomènes serait la même.

Dans l'hypothèse *b* l'alliage suit réellement une loi de Weiss. θ est une fonction de la concentration : fonction linéaire en première approximation. La constante de Curie est indépendante de la concentration.

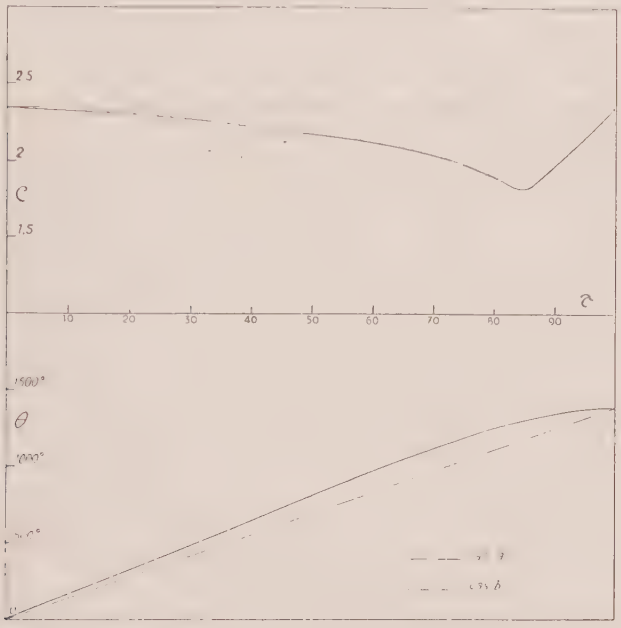

Fig. 15. — Cas du fer et du cobalt.

Alors que pour la variation de θ l'une ou l'autre des deux hypothèses rendent compte de l'allure générale des faits, seule la première explique que C commence par décroître. La comparaison de la figure 14 aux résultats expérimentaux montre toutefois que *la décroissance ainsi prévue est insuffisante.* Si l'on se tient à des porteurs restant dans le même état électronique, *il faut* donc *supposer un blocage progressif du moment orbital* lorsque la concentration en métal magnétique croît. C'est cette considération qui a permis, au § 37, de choisir l'état électronique du fer et du cobalt dissous.

CHAPITRE XI

Alliages contenant un mélange d'ions.

§ 40. — **Les solutions à paramagnétisme constant.** — J'ai résumé aux §§ 33 et 34 les théories proposées en vue d'expliquer le paramagnétisme des solutions du nickel. J'ai montré que l'hypothèse attribuant un paramagnétisme constant à la couche 3*d* complétée à 10 électrons paraît arbitraire dans l'état actuel de la théorie.

Le paramagnétisme constant des solutions de cobalt, la forte variation de susceptibilité de certains alliages du nickel (pour l'alliage Ni-Sb à 66 % la susceptibilité varie *dans le même sens que T* de près de 6 % par 100°, soit autant que pour un alliage qui suit une loi de Curie!), viennent à l'appui de cette manière de voir.

Je n'examinerai pas ici d'explication par la théorie du paramagnétisme des bandes : la forme de la bande 3*d* et sa position par rapport aux bandes du solvant seraient autant de paramètres arbitraires, faute de renseignements provenant des spectres de rayons X, des mesures de chaleurs spécifiques à basse température, etc... pour tous les alliages étudiés.

Il reste donc l'hypothèse d'un équilibre d'ions, régi par la pression d'électrons et la température. Il peut aboutir à un paramagnétisme indépendant de la température, ou variant en sens inverse avec elle, par exemple par augmentation de la proportion d'un ion à plus petit moment ou non magnétique lorsque la température décroît. Un calcul complet, analogue à celui qu'a fait Van Vleck pour le samarium, n'est pas possible dans le cas présent : les énergies des diverses configurations ne sont pas celles de l'atome libre; en raison de l'élargissement des niveaux dû aux interactions, il faudrait sans doute

faire intervenir en même temps que l'état fondamental les divers niveaux des multiplets.

Rappelons aussi l'interprétation, plus suggestive, proposée déjà pour le nickel, admettant une liaison homopolaire disposant antiparallèlement les électrons du métal de transition et les électrons extérieurs du solvant.

§ 41. — **Les solutions du manganèse dans les métaux polyvalents.** — Pour le chrome, il n'y a pas lieu de supposer la formation d'ions d'espèce différente dans les solutions avec les métaux poly- et monovalents. Pour le manganèse, au contraire, si l'allure générale de la variation de C et θ est la même que lorsqu'il est dissous dans l'or, le cuivre ou l'argent, la valeur de C extrapolée à partir des solutions dans l'antimoine, le zinc ou l'étain (pour cette dernière on n'a qu'un ordre de grandeur), est *nettement inférieure*. C est voisin de 3,7, correspondant à un moment de 5,4 compatible (1) avec la configuration $3d^7$ sans électrons extérieurs, prévue par les règles de Hume-Rothery.

J'ai admis que dans les alliages du manganèse avec les métaux monovalents il n'y avait pas de modification de la configuration avec le titre. Dans le cas présent il faut supposer, au contraire, lorsque la concentration varie, un passage progressif des ions à 5, ou 6, électrons dans la couche *d* aux ions à 6, ou 7, électrons dans la couche *d*; l'addition d'antimoine ou de zinc en quantités croissantes déplace l'équilibre dans le sens de la formation de ces derniers.

§ 42. — **Solutions de fer et de cobalt.** — Les règles de Hume-Rothery, vérifiées pour le fer en particulier (54) dans la phase Fe^5Zn^{21} (γ) font prévoir à la concentration de 19,2 % des ions $3d^8$, qui doivent donner une constante de Curie comprise entre 1 et 4 : l'extrapolation à cette concentration des résultats ob-

(1) Le fait essentiel est que la couche 3*d* contient plus d'électrons quand Mn est dissous dans les métaux polyvalents. Il n'est pas possible de préciser la configuration $3d^7$ ou $3d^6$.

tenus donne effectivement pour C une valeur de l'ordre de 2 avec un θ positif. A la concentration correspondante dans l'antimoine, soit 68 %, on trouve C = 1,9.

Aux concentrations inférieures à 33 % pour les Sb-Fe, à 12 % pour les Zn-Fe, les valeurs de θ deviennent négatives et C croît jusqu'au voisinage de 5; quelques-uns des alliages les plus dilués n'obéissent à la loi de Weiss que dans une partie seulement de l'intervalle étudié. L'ion non magnétique qui apparaît, dans le cadre de l'interprétation proposée, pourrait être $3d^8$ dans l'état ^1D avec un moment orbital presque entièrement bloqué.

Pour le cobalt, l'existence des phases Co Zn^3 et Co^5 Zn^{21}, de la phase Co Al, conduit à admettre que, aux concentrations électroniques comprises entre 1,5 et 1,75, il est dissous sous forme d'ions $3d^9$ avec une constante de Curie comprise entre 0,36 et 1,52. Avec l'antimoine les phases de Hume-Rothery n'ont pas été observées. Mais, dès la concentration électronique de 1,7 par atome apparaissent, tant dans les Co-Sb que dans les Au-Sb-Co des valeurs négatives de θ. Il faut sans doute les attribuer à un équilibre d'ions $3d^9$ avec les ions $3d^8$ des solutions concentrées.

CHAPITRE XII

Conclusions de cette étude.

§ 43. — **Résultats au point de vue de l'état électronique des métaux dissous.** — En étudiant les constantes de Curie à la lumière des valeurs théoriques du moment des métaux de transition on a obtenu des renseignements sur leur état électronique en solution diluée. Du chrome au nickel l'évolution est nette : alors que pour le premier la configuration est pratiquement indépendante du gaz d'électrons dans lequel il se trouve placé, l'influence de celui-ci devient de plus en plus importante au fur et à mesure qu'on va vers la droite du tableau périodique. Du manganèse au nickel l'hypothèse que les éléments de transition sont dissous dans les métaux monovalents avec un, dans les métaux polyvalents avec zéro électron de valence ne donne pas une description complète des faits. La configuration de la couche 3*d* dépend non seulement du solvant mais aussi de la concentration : plusieurs ions de nature différente peuvent coexister. Enfin, on a été conduit à admettre que l'équilibre dépend de la température.

§ 44. — **Résultats au point de vue du paramagnétisme.** — Le paramagnétisme des métaux de transition dissous dans des métaux non magnétiques a beaucoup de traits communs avec celui des solutions aqueuses de leurs sels : ils obéissent le plus souvent à une loi de Weiss; les moments observés sont du même ordre de grandeur; on met en évidence l'influence des distances interatomiques sur le point de Curie; enfin on est aussi amené à supposer un blocage du moment orbital, par un mécanisme analogue à celui décrit par Van Vleck pour les ions des sels dissous.

J'ai mis en évidence que le paramagnétisme constant ou variant dans le même sens que T, déjà signalé pour les solutions du nickel dans les métaux monovalents, n'est pas particulier à ce métal et à ces solvants : on l'observe dans toutes les solutions diluées du nickel et dans certaines solutions diluées du cobalt; enfin des anomalies de quelques alliages à faible teneur en fer conduisent à admettre qu'un phénomène analogue s'y produit.

L'explication proposée — *équilibre d'ions* —, sans doute purement formelle, est compatible avec les bandes 3*d* observées à l'aide des rayons X. Leur forme en est une traduction mathématique; sa connaissance dans les diverses solutions aux diverses températures fournit une donnée concernant l'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Néel. — *J. de Physique*, VII, **3**, 1932, p. 160.
(2) G. Gustafson. — *Ann. der Physik*, V, **25**, 1936, p. 545.
(3) E. Vogt. — *Ann. der Physik*, V, **29**, 1937, p. 358.
(4) S. Valentiner et G. Becker. — *Z. f. Physik*, **80**, 1933, p. 735, et **82**, 1933, p. 833.
(5) Torajiro Ischiwara. — *Sci. Rep. Tôkohu, Imp. Univ.*, **19**, 1930, p. 504.
(6) H. J. Seemann et E. Vogt. — *Ann. der Physik*, V, **2**, 1929, p. 976.
(7) Moser, Raub et Vincke. — *Z. anorg. Chemie*, **210**, 1933, p. 67.
(8) L. Néel. — Thèse, Strasbourg, 1932, et *Ann. de Physique*, X, **17**, 1932, p. 5.
(9) P. Weiss et G. Foex. — *J. de Physique*, IV, **1**, 1911, p. 274.
(10) G. Foex et R. Forrer. — *J. de Physique*, VI, **7**, 1926, p. 180.
(11) *Handbuch der Metallphysik*. — G. Masing, Leipzig, 1935.
(12) E. Vogt. — *Ann. der Physik*, V, **14**, 1932, p. 1.
(13) H. Auer, E. Riedl et H.-J. Seeman. — *Z. f. Physik*, **92**, 1934, p. 291.
(14) J. F. Spencer, M. E. John. — *Proc. Roy. Soc. London*, **A, 116**, 1927. p. 61.
(15) C. G. Montgomery et W. Ross. — *Phys. Rev.*, **43**, 1933, p. 358.
(16) Endo. — *Sci. Rep. Tôkohu, Imp. Univ.*, **14**, 1925, p. 479, et **16**, 1927, p. 201.
(17) G. Arrivant. — *Rev. Métall.*, 1913, p. 1258.
(18) G. Foex. — *J. de Physique*, VII, **9**, 1938, p. 37.
(19) Marakari et Hatto. — *Sci. Rep. Tôkohu, Imp. Univ.*, **22**, 1933, p. 88.
(20) E. Vogt. — *Ann. der Physik*, V, **18**, 1933, p. 771.
(21) Shih. — *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 2051.
(22) F. Bitter et A. R. Kaufman. — *Phys. Rev.*, **56**, 1939, p. 1044.
(23) K. Honda. — *Ann. der Physik*, IV, **32**, 1910, p. 1027.
(24) Vegesack. — *Z. anorg. Chemie*, **52**, 1907, p. 36.
(25) E. Hildenbrand. — *Ann. der Physik*, V, **30**, 1937, 593.
(26) G. Gustafson. — *Ann. der Physik*, V, **28**,1937, p. 121.
(27) E. H. Williams. — *Phys. Rev.*, **38**, 1931, p. 828.
(28) Ch. Manders. — *Ann. de Physique*, XI, **5**, 1936, p. 167.
(29) M. Alder. — Thèse, Zurich, 1916.
(30) R. Gans et A. Fonseca. — *Ann. der Physik*, IV, **61**, 1919, p. 742.
(31) E. Vogt et H. Kruger. — *Ann. der Physik*, V, **18**, 1933, p. 755.
(32) L. Néel. — *Ann. de Physique*, XI, **5**, 1936, p. 232.
(33) Hansen. — *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*. Springer, Berlin.
(34) L. Néel. — C. R., **203**, 1936, p. 304.
(35) M. Fallot. — *Bull. Soc. Franç. de Physique*, n° 429, 1939, p. 40 S.
(36) W. Sucksmith et R. R. Pearce. — *Proc. Roy. Soc. London*, **A, 167**, 1938, p. 189.

(37) Broniewski, Franczak et Witkowski. — *Ann. de Physique,* XI, **10**, 1938, p. 5.
(38) L. Néel. — *Congrès Int. d'Electr.,* Paris, 1932, 1re Section, Rapport n° 14.
(39) L. Néel. — *Congrès du Magnétisme,* Strasbourg, 1939.
(40) E. C. Stoner. — *Magnetism and Matter,* Methuen, London, 1934.
(41) J. C. Slater. — *Review of Modern Physics,* **6**, 1934, p. 209.
(42) J. Farineau. — *Ann. de Physique,* XI, **10**, 1938, p. 21.
(43) E. C. Stoner. — *Proc. Roy. Soc. London,* **A, 154**, 1936, p. 656.
(44) W. Hume-Rothery. — *J. Inst. of Met.,* **35**, 1926, p. 313.
(45) U. Dehlinger. — *Z. physikal. Ch.,* **B, 22**, 1933, p. 45.
(46) J. O. Linde. — *Ann. der Physik,* V, **15**, 1932, p. 243.
(47) Siebe. — *Z. anorg. Chemie,* **108**, 1919, p. 174.
(48) Parravano. — *Gaz. Chimica Ital.,* **45**, I, 1915, p. 293.
(49) J. C. Slater. — *Phys. Rev.,* **36**, 1930, p. 57.
(50) N. F. Mott et H. Jones. — *The Theory of the Properties of Metals and Alloys,* Clarendon, Oxford, 1936.
(51) H. Carpenter et J. M. Robertson. — *Metals,* Oxford Univ. Press, 1939.
(52) S. T. Konobejewski. — *Ann. der Physik,* V, **26**, 1936, p. 97.
(53) H. Jones. — *Proc. Roy. Soc.,* **A, 144**, 1934, p. 225.
(54) W. Eckman. — *Z. physikal. Ch.,* **B, 22**, 1933, p. 45.
(55) Ch. Sadron. — Thèse, Strasbourg, 1932, et *Ann. de Physique,* X, **17**, 1932, p. 371.
(56) Grew. — *Proc. Roy. Soc. London,* **A, 145**, 1933, p. 521.
(57) A. Serres. — *J. de Physique,* VII, **9**, 1938, p. 377.
(58) Parravano et Cagliotti. — *Mem. Accad. Ital.,* **3**, p. 1 et 19.
(59) J. Schramm. — *Z. Metallkunde,* **28**, 1936, p. 203.
(60) J. H. van Vleck. — *Congrès du Magnétisme,* Strasbourg, 1939.
(61) *International Critical Tables;* t. 2.
(62) G. Foex. — *Lois expérimentales du paramagnétisme,* Mém. des Sc. Phys., 1935.
(63) J. H. van Vleck. — *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities,* Clarendon, Oxford, 1932.
(64) B. Cabrera et A. Duperier. — C. R., **188**, 1929, p. 1640.
(65) W. Broniewski. — *Rev. Métall.,* 1938, p. 333.
(66) A. H. Wilson. — *The Theory of Metals,* Cambridge Univ. Press, 1936.
(67) C. Urbain, P. Weiss et F. Trombe. — C. R., **200**, 1935, p. 2132.
(68) W. Sucksmith. — *Proc. Roy. Soc.,* **A, 133**, 1932, p. 179.
(69) A. Wolf. — *Z. f. Physik,* **70**, 1931, p. 519.
(70) E. C. Stoner. — *Phil. Mag.,* **10**, 1930, p. 27.
(71) J. Dorfman. — *Physik. Z. d. Sowjet Union,* **3**, 1933, p. 299.
(72) E. Darmois et L. Herman. — *Bull. Soc. Franç. de Physique,* n° 414, 1938, p. 27 S.
(73) L. Brillouin. — C. R., **191**, 1930, p. 198 et 292.
(74) L. Brillouin. — C. R., **194**, 1932, p. 255.
(75) J. Farineau et M. Morand. — *J. de Physique,* VII, **9**, 1938, p. 447.
(76) L. Néel. — *Cahiers de Physique,* n° 1, 1941, p. 1-79.
(77) M. A. Wheeler. — *Phys. Rev.,* **56**, 1939, p. 1137.
(78) H. Fahlenbrach. — *Ann. der Physik,* V, **13**, 1932, p. 265, et **14**, 1932, p. 521.

DESCRIPTION D'UN APPAREIL DE MESURES FERROMAGNÉTIQUES : APPLICATION A LA MESURE DU CHAMP COERCITIF DU COBALT PULVÉRISÉ

INTRODUCTION

En vue de tracer des cycles d'hystérésis en opérant sur de faibles quantités de substance ferromagnétique, j'ai été conduit à employer une méthode d'attraction.

On trouvera ci-dessous la description d'une balance de translation, dérivée de celles précédemment utilisées pour des mesures paramagnétiques, qui permet d'apprécier un moment de 0,004 C. G. S., qui serait celui de 2/100^{e} de milligramme de fer à la saturation, et de faire dans un large intervalle des mesures rapides avec une erreur relative ne dépassant pas 1/1000^{e}. Le champ dans lequel est placée la substance étudiée peut atteindre 1.500 gauss en régime permanent.

L'appareil a été utilisé pour la comparaison du champ coercitif de cobalt pulvérisé mécaniquement et de cobalt massif comprimé. Dans l'un et l'autre cas le champ coercitif passe environ de 57 à 160 gauss. L'augmentation doit dans les deux cas être attribuée à une déformation du réseau cristallin.

CHAPITRE PREMIER

Choix d'une méthode de mesure.

On peut classer les méthodes de mesure ferromagnétiques en trois groupes :

a) Les méthodes d'induction;
b) Les méthodes magnétométriques;
c) Les méthodes d'attraction.

Je les étudierai rapidement au point de vue de leurs avantages pour la réalisation du but proposé.

§ 1. — **Les méthodes d'induction.** — La mesure de l'induction se fait sur des échantillons d'aimantation homogène, placés dans le champ connu d'un solénoïde ou d'un électro-aimant. On mesure les variations du flux pour des changements rapides du champ à l'aide d'une bobine courte, entourant la substance et reliée à un galvanomètre balistique. Tout le cycle se calcule ainsi point par point.

L'homogénéité de l'aimantation peut être réalisée en taillant l'échantillon en forme d'ellipsoïde : c'est ce qu'ont fait en particulier Weiss et ses élèves (1) (2) pour leurs mesures par *extraction* du champ d'un électro-aimant. Appliquée à des formes s'écartant assez notablement de l'ellipsoïde (solides de révolution à méridienne polygonale), cette méthode nécessite l'introduction de corrections importantes (3).

En supprimant le champ démagnétisant, on peut également réaliser une aimantation uniforme : on constitue avec l'échantillon cylindrique EE' étudié et un joug en fer doux — ou en ferro-nickel à 50 % — un circuit magnétique fermé. La réluctance du joug et les pertes doivent être aussi réduites que possible. Dans le modèle représenté figure 1, le champ est créé

par la bobine B, l'induction est mesurée à l'aide de la bobine B'. Cette méthode a été utilisée pour déterminer au 1/1000e la saturation du fer (4).

Une autre variante consiste à adopter pour substance et bobine de champ une forme assez allongée pour que le champ démagnétisant soit négligeable.

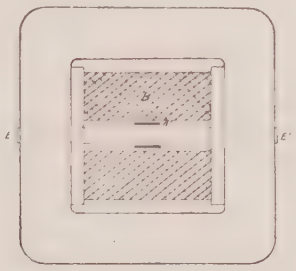

Fig. 1. — Appareil à joug.

Ces méthodes nécessitent toutes des échantillons de forme géométrique simple si l'on veut connaître aimantation à saturation ou rémanente; il faut alors opérer au moins sur quelques décigrammes. On les a employées pour des poudres dans des cas où l'on ne cherchait à connaître que le champ coercitif : Davis et Hartenheim (5) ont placé la substance étudiée dans un champ H et l'ont entourée d'une bobine d'induction; lorsque H est égal au champ coercitif un déplacement de la substance n'entraîne plus de variation de flux; Gottschalk (6) a utilisé une « méthode d'isthme » qui est une variante de la méthode avec circuit magnétique fermé.

§ 2. — **Les méthodes magnétométriques.** — La mesure du champ crée par un échantillon exige d'une part que celui-ci soit le siège d'une aimantation notable, même pour des valeurs faibles du champ extérieur, et ait donc une forme assez allongée pour que le champ démagnétisant soit faible, d'autre part que sa masse soit relativement importante. On a pu toutefois opérer sur quelques centigrammes de substance (7) en construisant un magnétomètre très sensible et astatique qui a donné de bons résultats. Mais il faut donner aux échantillons

une forme régulière, et les placer toujours à la même distance du magnétomètre. Ces difficultés jointes à celles déjà citées m'ont fait écarter cette méthode.

§ 3. — **Les méthodes d'attraction.** — L'aimantation d'un échantillon est mesurée par la force [1] à laquelle il est soumis quand on le place dans un champ non uniforme. S'il n'a pas la forme d'un ellipsoïde on mesurera une aimantation moyenne, mais, dans le calcul de celle-ci, n'interviennent plus, comme dans les procédés précédemment décrits, forme, section ou longueur des échantillons. A condition de mesurer l'attraction avec un appareil de sensibilité mécanique suffisante, on peut de plus opérer sur de très faibles quantités.

P. Curie (27) s'est servi à cette fin d'une balance de torsion; plus récemment, Mc. Keehan (10) a utilisé une balance de translation d'un modèle analogue à celui décrit par Weiss et ses élèves (11) (12), mais sans dispositif de compensation, et a produit par un système de bobines le champ non uniforme. Il a pu faire des mesures sur des cristaux de moins de 1/2 mm^3. Sucksmith (13) a adapté une méthode de translation verticale à la mesure de l'aimantation de quelques milligrammes d'alliage placés dans le champ non uniforme d'un électroaimant.

La mesure de l'attraction par une méthode de zéro apporte un perfectionnement important à la méthode employée par Mc. Keehan. Elle conserve les mêmes qualités de sensibilité mais donne en plus une garantie de fidélité.

L'appareil ainsi réalisé permet de faire les mesures d'aimantation avec une précision absolue comparable à celle des meilleures méthodes.

---

(1) Les premiers expérimentateurs ont utilisé une méthode de rotation, l'échantillon étant directement suspendu à un fil, et placé d'ailleurs dans un champ uniforme : Gauss mesurait la période des oscillations. Plus récemment Weiss compensait le couple magnétique par la torsion du fil de suspension (15). Des mesures de champ coercitif ont été faites par Snœk (14) avec un procédé dérivé de la méthode de Gauss.

CHAPITRE II

Description de l'appareil.

§4. — **Principe de la méthode.** — Une substance ferromagnétique de volume v, taillée en forme d'ellipsoïde par exemple, prend un moment $M = I.v$ lorsqu'on la place dans un champ H uniforme, parallèle à un axe Ox et à l'axe de l'échantillon. Superposons au champ H un champ h, de même direction, et dont l'intensité varie le long de Ox. On sait que l'échantillon (16) sera alors soumis à une force $v.I.dh/dx$, dirigée suivant Ox. Pour que la mesure soit correcte, il faut que dh/dx soit constant sur toute la longueur de l'échantillon. On rendra minimum la perturbation de l'aimantation I par le champ h en donnant à h une valeur nulle au centre de l'échantillon et à dh/dx la valeur la plus faible compatible avec la sensibilité qu'on veut réaliser.

Le champ uniforme H est créé par un solénoïde long, le champ h par un système de deux bobines de même axe, mais indépendantes du solénoïde; dh/dx est proportionnel au courant i qui les traverse; la force qui s'exerce sur l'échantillon est de la forme $F = k.M.i$ où k est une constante de l'appareil.

Pour mesurer F on a placé l'échantillon à une extrémité du fléau d'une balance de translation; on rétablit l'équilibre à l'aide d'un dynamomètre à aimant permanent : si i' est le courant qui parcourt la bobine montée sur le fléau, on peut écrire la condition d'équilibre : $k.M.i = k'.i'$. D'où $M = C.i'/i$ en posant $C = k'/k$. Un étalonnage donne C. Le rapport i'/i est déterminé sur un potentiomètre.

§ 5. — **La balance de translation.** — L'appareil est monté dans une carcasse en sapin, fixée au mur en 3 points. Des

parois amovibles le mettent complètement à l'abri des courants d'air.

Comme dans la balance décrite par Foëx et Forrer (12), le fléau FF' est constitué par un tube en verre de 50 cm. de long et 4 mm. de diamètre. Il est supporté par 5 rubans de cuivre recuit de 0,05 × 0,002 cm. et d'une longueur de 40 cm. environ, disposés (fig. 2) de façon à ne permettre qu'un mouvement de translation dans son plan vertical.

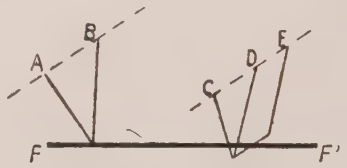

Fig. 2. — Balance de translation.

Les rubans sont fixés en A,B et C,D,E, respectivement sur deux traverses de la carcasse. Pour permettre le réglage des longueurs, l'extrèmité de chaque ruban est collée au bout M de l'une des branches d'une tige de laiton KLM (fig. 3) coudée

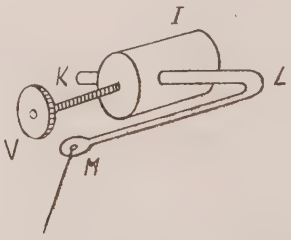

Fig. 3. — Fixation des fils de suspension.

en équerre, l'autre branche, parallèle au fléau, pouvant pivoter sur elle-même dans une monture I. On l'immobilise à la position convenable à l'aide de la vis V.

Le repérage de la position d'équilibre de la balance se fait à l'aide d'un miroir de galvanomètre, suspendu par un fil de cocon d'une part en un point P solidaire de la carcasse, d'autre part au fléau, de telle sorte qu'une translation de celui-ci se traduise par une rotation du miroir autour d'un axe vertical.

Son mouvement propre est amorti par une palette tournant dans l'huile : ce dispositif, depuis longtemps employé dans les mesures de paramagnétisme au laboratoire de Strasbourg donne toute satisfaction. On règle le zéro en agissant sur la position du point P. La lecture du spot a été faite à 1 mètre.

§ 6. — **Le dynamomètre à aimant permanent.** — La bobine du dynamomètre est enroulée sur un tube d'aluminium représenté à l'échelle 1/2 à la figure 4. Elle comprend N = 205,5

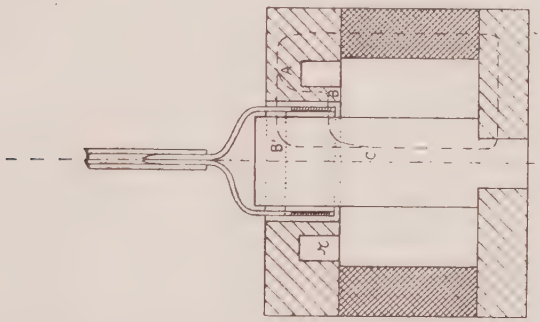

Fig. 4. — Aimant et bobine du dynamomètre.

spires de fil isolé soie de 0,1 mm., réparties sur une longueur de 8 mm., d'un diamètre moyen $d = 2{,}1$ cm. Deux bandes découpées dans la masse du tube assurent la fixation au fléau. Les dimensions du tube ont été calculées pour assurer sensiblement l'amortissement critique par courants de Foucault, puis ajustées. Les rubans de suspension du fléau servent d'amenée de courant.

Le système d'attraction A du dynamomètre est monté sur la carcasse en bois par l'intermédiaire des deux traverses T_1 et T_2 (fig. 9). Une plaque de laiton portée par deux vis prenant appui sur T_1 et maintenue au voisinage de la verticalité par une troisième vis reposant sur T_2 peut prendre des déplacements perpendiculaires à l'axe du fléau. Les déplacements parallèles à l'axe et l'orientation du système A peuvent être réglés à l'aide des trois écrous E et de ressorts de rappel.

L'aimant proprement dit (partie quadrillée de la fig. 4), de forme sensiblement annulaire est du type (1) aimant de haut-parleur magnétodynamique. L'une des pièces polaires est constituée par un disque de 15 mm. d'épaisseur, percé en son centre d'un trou de 24 mm. et creusé sur sa face interne d'une rainure annulaire *r*. L'autre est constituée par un cylindre de 18 mm. de diamètre forcé dans un disque de 10 mm. d'épaisseur. Les deux armatures sont en fer doux et maintenues en place par trois tiges en laiton (non représentées) passant dans des logements prévus à la face interne de l'aimant. Dans l'entrefer annulaire de 3 mm. de large règne un champ *H* de 1900 gauss environ.

La rainure *r*, profonde de 8 mm., a un diamètre inférieur de 30 mm. : la section de la couronne qu'elle ménage autour de l'axe est égale à celle du noyau, de sorte que la réluctance prend des valeurs voisines pour les lignes de force suivant les chemins ABC et AB'C. On obtient ainsi une très bonne uniformité du champ le long de l'axe.

Pour l'étudier, j'ai mesuré au galvanomètre balistique le flux qui traverse la bobine pour un même déplacement effectué à partir d'origines réparties le long de l'axe. Le déplacement — de 1,54 mm. — était défini par les pointes de deux épingles, fixées au fléau, venant frapper alternativement les deux cotés d'une glace à faces parallèles. Les origines étaient repérées à l'aide d'une échelle montée sur le fléau et d'un index fixe. La figure 5 donne le flux observé — chaque point représente la moyenne de 3 lectures —, en fonction de l'abcisse de la bobine par rapport à l'aimant. *Sur 4 mm. de long le champ est constant dans l'entrefer à 1/2000 près,* alors qu'en l'absence de la rainure *r* il variait presque régulièrement d'un bout à l'autre de 0,3 % par millimètre. J'ai placé une fois pour toutes la bobine au centre de cette zone : ses déplacements accidentels restant toujours inférieurs à 2 mm., le champ radial *H* ne risque pas de varier et par suite de modifier la constante

(1) Il a été mis à la disposition du laboratoire par la Société des Aciéries Electriques d'Ugine.

$K' = \pi.N.d.H.$ du dynamomètre. On vérifie qu'un décentrage latéral de plusieurs dixièmes de millimètre est aussi sans influence sensible.

L'influence de l'aimantation induite par les courants passant dans la bobine sur le champ dans l'entrefer est faible. On peut l'estimer en considérant que les courants dans la bobine créent

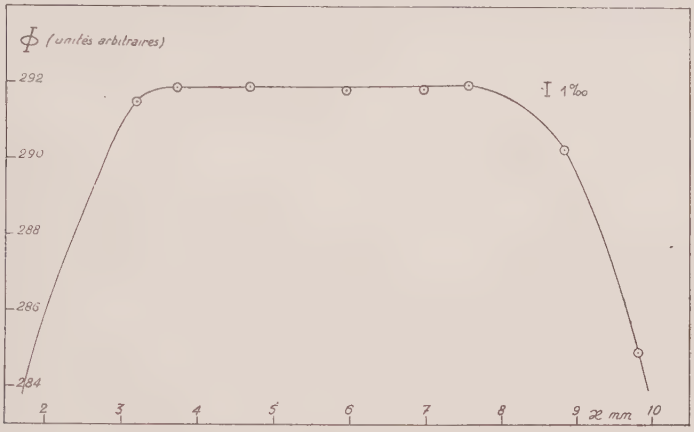

Fig. 5. — Champ dans l'entrefer.

une force magnétomotrice supplémentaire dans le circuit magnétique de l'aimant. Le flux qui en résulte, et donc la perturbation créée, seront maxima si la bobine est entièrement engagée à l'intérieur; on obtient dans cette hypothèse une limite supérieure de l'erreur. L'induction dans les armatures étant de l'ordre de 14.000 C.G.S., la perméabilité différentielle μ_d varie de 20 à 100 d'un point à l'autre suivant la densité des lignes de force. En négligeant la réluctance de l'aimant on trouve pour le circuit une réluctance de 9.10^{-2}. La force magnétomotrice créée par un courant de 1 ma — valeur rarement dépassée — est $\mathcal{M} = 0{,}26$; elle produit un flux inférieur à 2,9 maxwells alors que le flux total du circuit est de 37.000; l'erreur à craindre sur la constante du dynamomètre est de moins de 0,01 % [1].

(1) Ce résultat est en accord avec les expériences de Foëx et Forrer qui, avec un aimant moins puissant, avaient observé une modification de 0,035 % pour le même nombre d'ampères-tours.

Enfin, on montre aisément que *l'action de la bobine de champ* sur la bobine du dynamomètre est inférieure au 1/10000 de la force exercée par l'aimant, lorsque le courant qui la parcourt prend sa valeur maximum.

§ 7. — **La mesure du rapport** i'/i. — Le courant i nécessaire pour donner à dh/dx la valeur voulue est de l'ordre de l'ampère; le courant i' nécessaire pour compenser l'attraction

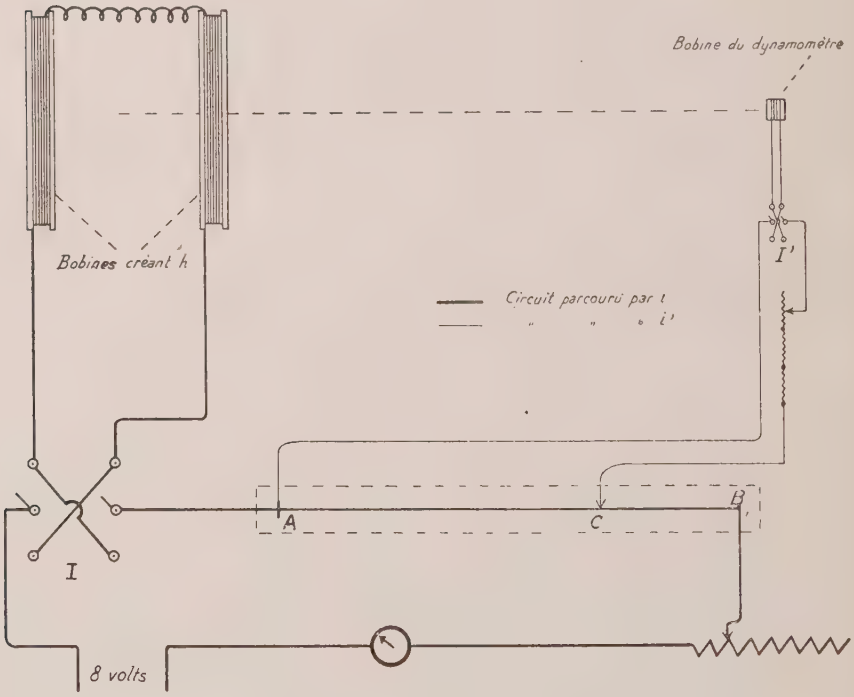

Fig. 6. — Circuit électrique.

qui s'exerce sur les échantillons normalement étudiés ne dépasse pas quelques dixièmes de milliampère.

On fait passer le courant i dans le fil d'un pont à corde AB, de résistance R (fig. 6). On branche entre A et le curseur C un circuit de r ohms formé de la bobine de compensation et d'une résistance additionnelle. Le courant qui le parcourt est $i' = \overline{AC}/\overline{AB}.R/r.i$. Le rapport i'/i et par suite l'aimantation

s'obtiendront par la lecture de l'abscisse de la position du curseur qui rétablit l'équilibre de la balance, *indépendamment de la valeur de i*. On donne à r la valeur convenant à l'étude de chaque échantillon, c'est-à-dire celle qui permet d'amener le curseur sur la deuxième moitié du pont, à l'aide d'une série de 3 boîtes Assopreci de 11×1000, 11×10000 et 11×100000 ohms ajoutées à la résistance de la bobine (32 ohms).

Le rhéostat de réglage prévu sur le circuit de i permet de modifier la sensibilité en modifiant dh/dx.

L'erreur relative commise en appliquant la formule $i'/i = \overline{AC}/\overline{AB}.R/r$ est égale à i'/i. Même quand r prend sa plus petite valeur [1], soit 1038 ohms, elle est seulement de 0,13 % si le curseur est en B. Avec les échantillons normalement utilisés, elle est de l'ordre de 1/10000.

Le fil AB est en chromel de 1,02 mm. Il mesure 1 mètre et a une résistance de 1,306 ohms. Les irrégularités de sa section entraînent sur i'/i des erreurs de quelques dix-millièmes lorsque le curseur est dans la première moitié, de quelques cent-millièmes lorsqu'il est dans la deuxième moitié du fil.

Les variations de résistance du circuit de la bobine du dynamomètre peuvent provenir de tous les contacts mobiles. La résistance de contact du curseur, appuyé sur le fil du pont à l'aide d'un ressort, est constante à 0,01 ohm près. Le total des irrégularités n'atteint pas 0,1 ohm, d'où une erreur relative de 0,1 % dans le cas le plus défavorable.

Les forces électromotrices parasites sont dues à l'échauffement des contacts cuivre-chromel et laiton-chromel en A, B et C. Elle sont de l'ordre du dix-millième de volt et donc négligeables tant que le curseur est dans la deuxième moitié du pont.

Dans ces conditions la précision de lecture permet une erreur inférieure à quelques dix-millièmes.

---

(1) Dans ces conditions, on ne peut mesurer à 1 ‰ près qu'un moment inférieur à 100 C. G. S. Il suffirait de prévoir un shunt sur les bobines B, B′ pour faire correspondre à une même valeur de r des rapports i'/i plus grands.. En définitive seule l'intensité maximum que supporte le fil AB fixe la limite supérieure des moments mesurables.

La somme des erreurs relatives est, en général, inférieure au millième.

§ 8. — **Le champ uniforme.** — Le champ H dans lequel est placé l'échantillon est créé par une bobine A (fig. 7) à refroidissement axial par circulation d'eau. Le tube intérieur, d'un diamètre de 12 mm., permet l'installation éventuelle d'un four. Le diamètre inférieur du bobinage est $2r = 18$ mm.; la carcasse, entièrement en laiton, a une longueur entre faces internes des joues de $2l = 140$ mm.

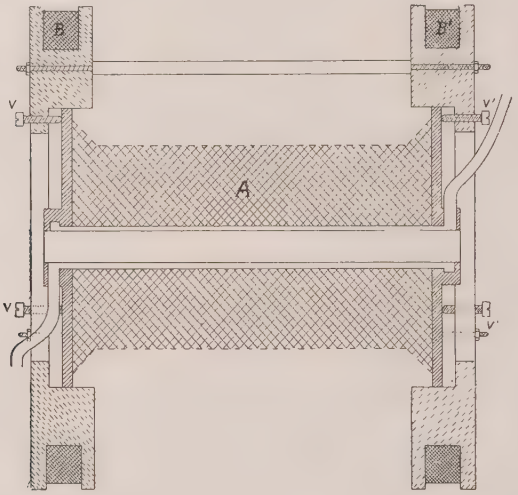

Fig. 7. — Bobines de H et *h*.

On a réparti uniformément $N = 3461$ spires de fil isolé coton de 9/10 et ajouté, pour améliorer légèrement la constance du champ au centre, 35 spires à chaque extrémité sur 10 mm. de long. Le diamètre supérieur de l'enroulement uniforme est $2R = 80{,}9$ mm.

J'ai étudié expérimentalement [1] le champ créé sur l'axe : lorsqu'un courant I parcourt la bobine A un petit aimant

---

[1] Le champ créé par l'enroulement principal a été calculé en rem-

permanent de moment m, placé dans la bobine, se trouvera soumis à une force $m.\,dH/dx$; en utilisant la balance de translation on peut mesurer d'abord m, puis la valeur de dH/dx en chaque point en déplaçant la bobine; si H_0 est le champ au centre, sa valeur en un point d'abcisse x sera

$$H = H_0 + \int_0^x \frac{dH}{dx}\,dx$$

On évalue l'intégrale graphiquement. J'ai vérifié ainsi que, sur une longueur de 10 mm., le champ varie de 1/1000e, sur 30 mm. de 1/200e et sur 40 mm. de 1 %.

Pour calculer la variation transversale du champ, j'ai assimilé la bobine à un solénoïde ayant même nombre de spires et un diamètre de 50 mm. On trouve ainsi (17), dans le plan de symétrie, en désignant par y la distance à l'axe du point considéré :

$$H = 4\pi \frac{N}{2l} \cdot \frac{I}{10} (0{,}9417 + 0{,}0014\,y^2 - 0{,}00023\,y^4 + \ldots)$$

Un décentrage de 5 mm. ne fait donc varier le champ que de 0,04 %.

La valeur adoptée pour le champ au centre, soit 297,3 gauss pour 1 ampère, est exacte à quelques millièmes près. En me-

---

plaçant la somme des champs n/l. H (ρ). I/10 créé par chacune des p couches à n spires de rayons ρ_1, ρ_2,... par une intégrale

$$\int_r^R N/l \cdot H(\rho)/(R-r) \cdot I/10 \cdot d\rho$$

La formule obtenue

$$H = \frac{\pi\, N}{l\,(R-r)} \frac{I}{10} \left[(l-x)\ \text{arg sh}\ \frac{R}{l-x} + (l+x)\ \text{arg sh}\ \frac{l+x}{R} - \right.$$
$$\left. - (l-x)\ \text{arg sh}\ \frac{r}{l-x} - (l+x)\,\text{arg sh}\ \frac{x}{l+x} \right]$$

n'est valable, en toute rigueur, que pour p infini. Le champ créé par les spires additionnelles a été calculé par la formule des bobines plates.

surant le courant à l'aide d'un ampèremètre étalonné, on obtient une précision comparable.

On peut maintenir quelques minutes un courant de 5 ampères et donc atteindre 1.500 gauss : si l'on voulait dépasser notablement cette valeur, il faudrait utiliser une bobine du type de celle décrite par Bitter (24) : on atteindrait ainsi 40.000 gauss.

§ 9. — **Le champ non uniforme.** — Pour que l'étalonnage de l'appareil soit indépendant des dimensions de l'échantillon, il importe que, sur la plus grande longueur possible, dh/dx soit constant. On sait (10) (18) que cette condition peut être réalisée en utilisant deux bobines minces, identiques, coaxiales, branchées en opposition et telles que leur distance soit égale à leur rayon multiplié par $\sqrt{3}$. Au centre de cet assemblage, les dérivées premières et troisièmes de dh/dx et les champs h créés par chaque bobine sont de signe contraire, cependant que les dérivées secondes sont nulles. On démontre que la propriété reste vraie pour des bobines de section finie lorsque le rapport de l'épaisseur radiale à la largeur est $\sqrt{44}/\sqrt{37}$.

Les deux bobines B et B′ portent chacune $\nu = 147$ spires de fil de 9/10 isolé coton; leur rayon moyen est $\rho = 85$ mm. Elles sont enroulées sur des poulies en noyer, assemblées rigidement à l'aide de 3 tiges de laiton. Elles sont assujetties par construction à avoir le même axe que la bobine A. Le système de deux groupes de trois vis calantes V et V′ permet de faire coïncider les centres.

La variation de dh/dx le long de l'axe a été étudiée à l'aide d'un petit aimant permanent de 9 mm. de long placé sur la balance; par suite de l'aimantation induite par le champ h, la force qui s'exerce dépend du sens du courant i parcourant B et B′; h reste toujours faible et on peut donc admettre que l'aimantation varie linéairement en fonction du champ : elle est de signes contraires avec des courants i opposés, et son influence s'élimine dans la moyenne de deux mesures faites dans ces conditions. On observe alors la loi de variation de

dh/dx en fonction de l'abcisse représentée figure 8. *Sur une longueur de 30 mm., dh/dx est constant à 0,1 % près.*

Le minimum de dh/dx est dû au fait que les deux bobines sont un peu plus loin que la distance théorique; la dissymétrie provient d'irrégularités de bobinage. La valeur calculée au centre est 1,617 gauss/centimètre pour un courant de 1 ampère.

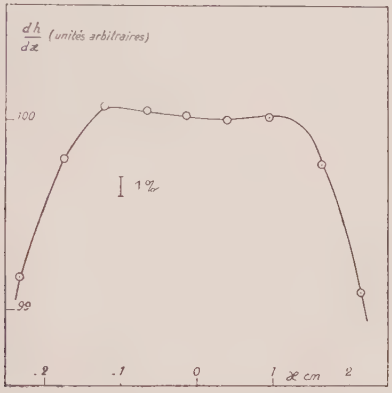

Fig. 8. — Uniformité de dh/dx.

La variation transversale de dh/dx est négligeable : en un point à distance y, dans le plan médiateur, on a

$$dh/dx = (dh/dx)_0 \ (1 + 8{,}2 \ (y/\varrho)^4 + \ldots)$$

où $(dh/dx)_0$ est la valeur prise par dh/dx au centre. Même si le décentrage atteignait 6 mm., l'erreur ne serait encore que de deux dix-millièmes.

§ 10. — **Centrage des bobines et de l'échantillon.** — Pour éviter que n'apparaissent des forces parasites trop considérables dues à dH/dx, il faut que le centre de l'échantillon coïncide sensiblement avec le centre magnétique de la bobine de champ A. Pour que h soit minimum, il faut d'autre part qu'il coïncide avec celui de B-B'. On repère le centre de B-B' par la condition qu'un petit aimant permanent qui s'y trouve placé ne subisse pas d'aimantation induite : la force à laquelle

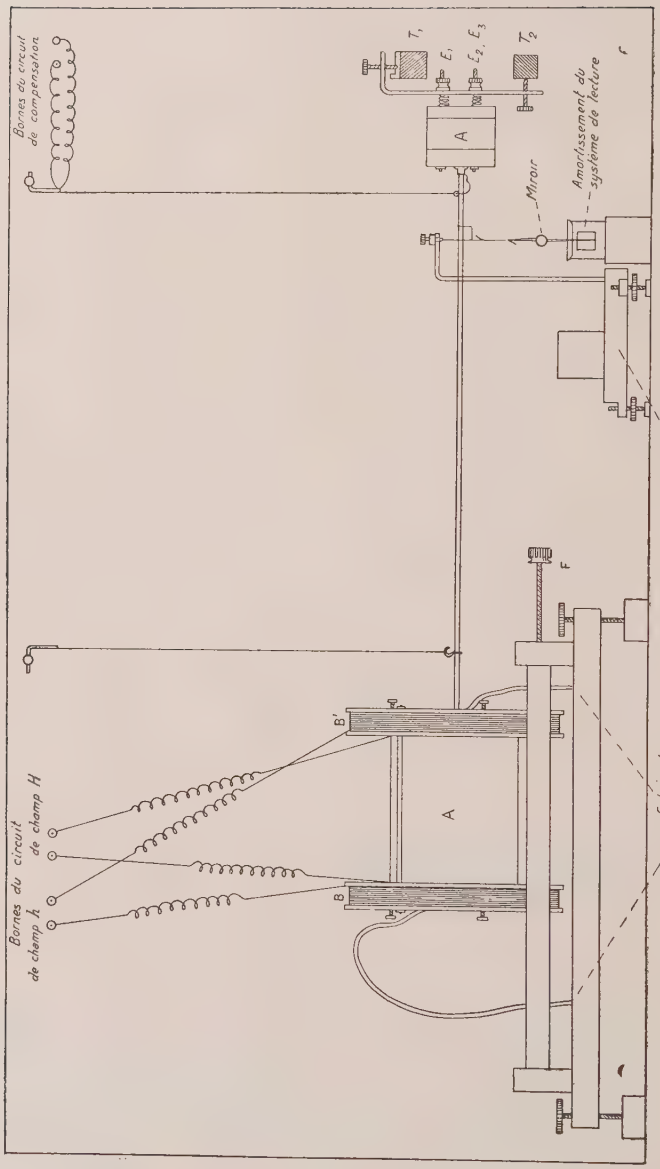

Fig. 9. — Vue d'ensemble.

il est soumis est alors indépendante du sens de *i* (voir § 9). En déplaçant A par rapport à B-B′, on amène son centre au même point et on l'immobilise à l'aide des vis V et V′. Cette opération est faite une fois pour toutes, à quelques dixièmes de millimètre près.

Avant chaque mesure il ne reste plus qu'à amener l'échantillon au centre de la bobine A par déplacement de celle-ci : l'assemblage B-A-B′ est posé sur deux rails montés sur un châssis rendu horizontal à l'aide de trois vis calantes; on le déplace aisément et un réglage fin de sa position à 0,1 mm. près est fait avec la vis F (fig. 9).

CHAPITRE III

Exécution des mesures. Etalonnages.

§ 11. — **Description d'une mesure.** — Après avoir placé l'échantillon dans une nacelle à l'extrémité du fléau, on ramène le spot au zéro de l'échelle divisée en agissant sur le point de suspension P du miroir, puis on amène les bobines à la position convenable (§ 10) en établissant le champ H maximum; le centrage n'étant pas parfait, le spot ne revient pas exactement au zéro : on lit sa position S. On établit le champ h et, en agissant sur la résistance r, le curseur C et éventuellement l'inverseur I', on établit le courant i' qui ramène le spot en S. On supprime le champ h et on recommence pour une autre valeur de H.

§ 12. — **Perturbation due au champ h.** — Considérons un échantillon cylindrique allongé, convenablement centré. La figure 10 donne un élément C de son cycle d'hystérésis dans la représentation aimantation — champ interne. Les points sont dénommés d'après leur ordonnée.

Soit M l'aimantation dans un champ H : elle est sensiblement homogène. Lorsqu'on établit le champ h, les deux moitiés de l'échantillon prennent une aimantation différente. Si a est la valeur absolue de h au centre de chaque moitié, leurs aimantations respectives deviendront [1] en moyenne $m_1' = M + \chi_r a$, si χ_r est la susceptibilité [2] réversible (19), et $m_1'' = M - \chi_d a$, si χ_d est la susceptibilité différentielle [3] de la substance. La définition des deux susceptibilités apparaît clairement sur la figure 10.

---

[1] Ce raisonnement suppose les deux moitiés indépendantes et l'effet de la modification du champ démagnétisant du second ordre. De plus, en toute rigueur, la susceptibilité dépend de la valeur de a (20).

[2] Les susceptibilités qui interviennent dans ce paragraphe sont rapportées à l'unité de volume.

[3] Certains auteurs (25) ont appelé χ_d, la susceptibilité effective.

On mesurera une valeur moyenne $M_1 = (m_1' + m_1'')/2 = M - (\chi_d - \chi_r)a/2$. Si l'on supprime le champ h, les points représentatifs des deux moitiés viennent en m_2', confondu avec M, et m_2'', tel que $m_2'' = m_1'' + \chi_r a$. Quand a est assez petit pour que les susceptibilités ne changent pas entre M et m_1'', l'aimantation moyenne se confond avec M_1 et ne change pas si l'on rétablit h.

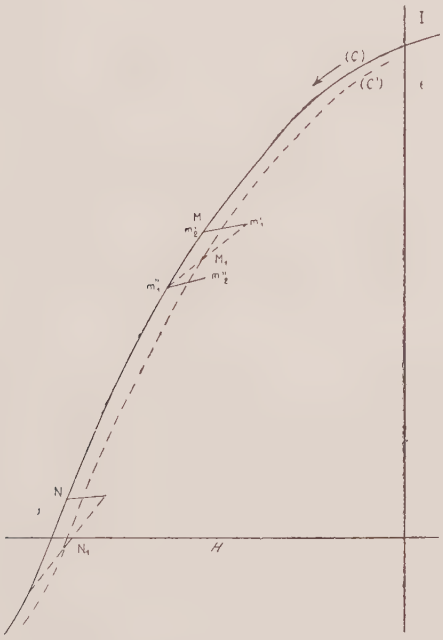

Fig. 10. — Décalage des cycles vrai et mesuré.

En l'absence de h diminuons H : m_2' décrit la courbe C et m_2'', après avoir décrit l'élément $m_2''m_1''$, revient sur la même courbe; quand H a augmenté d'une quantité suffisante, l'aimantation de l'échantillon est redevenue sensiblement homogène et représentée par le point N sur lequel on peut reprendre le même raisonnement; la mesure donnera encore $N_1 = N - (\chi_d - \chi_r)a/2$; en général les susceptibilités ne seront plus les mêmes. On remarque aisément que le résultat diffère si on modifie H sans supprimer h; la nécessité de reprendre le

zéro pour chaque valeur de H fait qu'on ne procède jamais ainsi.

On trace donc en définitive, non le cycle vrai, mais un cycle C'. On définirait une deuxième branche de C' en raisonnant sur la partie ascendante de C. Le cycle apparent C' est entièrement à l'intérieur de C, et la différence des ordonnées est en chaque point $(\chi_d - \chi_r)\, a/2$. En assimilant à une droite $M = \chi_d (H_c - H)$ la partie voisine de l'intersection avec l'axe des champs, on voit que le champ coercitif mesuré sera non pas H_c mais $H_c - (1 - \chi_r/\chi_d)\, a/2$.

Au lieu de raisonner sur le cycle tracé en fonction du champ interne, on peut considérer le cycle tracé en fonction du champ extérieur. Si k est le coefficient de champ démagnétisant, les susceptibilités apparentes seront

$$\chi'_d = \chi_d / (1 + k\chi_d) \text{ et } \chi'_r = \chi_r / (1 + k\chi_r)$$

Il n'y aura qu'à les substituer dans les formules obtenues. J'ai déduit des résultats d'un mémoire de Gans (19) quelques valeurs des deux susceptibilités et calculé l'erreur commise sur le champ coercitif pour $k = 0$, $k = 1$ (barreau environ quatre fois plus long que large) $k = 4\pi/3$ (sphères), dans le cas d'un échantillon de 20 mm. de long, soit avec $a = 0{,}8$ gauss.

Tableau I.

Substance	H_c en gauss	χ_d	χ_r	Erreur en gauss pour		
				$k = 0$	$k = 1$	$k = 4\pi/3$
Acier trempé	56	90	3	0,4	0,1	0,04
Fer doux	2,15	200	12,6	0,38	0,03	0,02

Lorsque k est notable, le cycle est assimilable à une droite entre $H = 0$ et $H = H_c$: l'erreur relative commise sur le champ coercitif est égale à celle commise sur l'aimantation rémanente apparente. Enfin l'erreur sur les mesures de l'ai-

mantation à saturation est évidemment nulle. En général il n'y a pas lieu de faire une correction sur les mesures de champ coercitif pour les échantillons que j'ai étudiés, poudres assimilables à des sphères ou échantillons à fort champ démagnétisant, l'erreur de 0,1 gauss étant négligeable par rapport à H_c. Il n'en serait plus de même si l'on opérait sur des substances de forme allongée, surtout si leur champ coercitif est petit : il faudra toujours choisir a négligeable devant H_c, d'où éventuellement une réduction de sensibilité.

§ 13. — **Précision d'une mesure.** — A condition d'effectuer éventuellement la correction calculée au paragraphe précédent, la somme des erreurs inhérentes à la méthode de mesure décrite ne dépasse pas 0,1 %. Il faut pour cela que la longueur de l'échantillon reste inférieure à 30 mm. et que sa masse soit suffisamment grande.

Avec le courant i de 1 ampère, la sensibilité de la balance est telle que, à un moment de 4.10^{-3} correspond 0,1 mm. sur l'échelle [1]. On peut donc mesurer à 0,1 % près un moment supérieur à 4 C. G. S. et déterminer à 1 % près la saturation de 2 milligrammes de fer.

Il faudra veiller à ce que l'aimantation soit bien parallèle à l'axe Ox des bobines; ce n'est qu'à cette condition que la formule $F = M.dh/dx$ est valable. Si α est l'angle de M avec Ox, on a sensiblement $F = M.\ (1 - \alpha^2/2)\ dh/dx$. De plus, le champ H de la bobine doit être remplacé par $H.\ (1 - \alpha^2/2)$. Pour une inclinaison de 5°, l'erreur sur l'aimantation et le champ coercitif serait de 1/200e. Dans le cas d'échantillons peu allongés ou de poudres, cette cause d'erreur n'est pas à craindre.

Avec l'ampèremètre actuellement utilisé, la précision sur H ne dépasse pas 1/200e.

---

(1) La stabilité du spot permettrait une amplification 3 ou 4 fois plus grande et par suite une sensibilité accrue dans le même rapport.

§ 14. — **Procédés d'étalonnage.** — On peut envisager le calcul de la constante de la balance : il suffit pour cela, dans les mesures du § 6, de déterminer la valeur absolue du flux coupé par la bobine dans un déplacement connu avec précision; ce procédé, mis en œuvre avec les moyens dont je disposais, aurait entraîné une accumulation de causes d'erreurs.

J'ai préféré faire l'étalonnage en utilisant comme point de départ la valeur de la saturation du fer pur. C'est là une grandeur bien connue : Weiss et Forrer ont donné (2) pour un fer très pur 217,76 C. G. S. par gramme. Steinhaus, Kussman et Schoen (4), opérant sur des fers de diverses origines, ont trouvé des nombres compris entre 217,75 et 217,88 pour les plus purs d'entre eux; ayant étudié l'influence des impuretés et montré que les traitements mécaniques et thermiques n'entraînent pas de perturbation notable, ils donnent par extrapolation pour un fer de pureté idéale 217,98 $\pm$ 0,1. J'ai adopté leur valeur.

§ 15. — **Mesure de la saturation du fer.** — La bobine A ne permet d'atteindre un champ de 1.600 gauss que pendant un temps court. Pour obtenir néanmoins un champ interne notable dans les échantillons étudiés, il faut donc réduire le plus possible leur coefficient de champ démagnétisant. J'ai opéré sur des lames de fer d'une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm., taillées grossièrement en forme d'une ellipse dont les axes mesurent 20 et 5 millimètres. Pour avoir néanmoins une masse notable, j'ai empilé plusieurs de ces lamelles en les séparant par des couches de carton de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur.

La pente du cycle dans les champs faibles, où la perméabilité est forte, donne le coefficient de champ démagnétisant qui permet le calcul du champ interne.

a) Fer électrolytique. — Ce fer a été mis à ma disposition par M. Déjardin, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon. Il se présente sous forme de bande de 0,1 mm. d'épaisseur et de 20 mm. de large; j'ai admis comme saturation la valeur

qu'ont donnée Steinhaus et ses collaborateurs pour un fer électrolytique, qualité technique, soit 217,6, et ai opéré sur 310,6 mg.

La courbe de la figure 11 donne les abcisses du curseur en

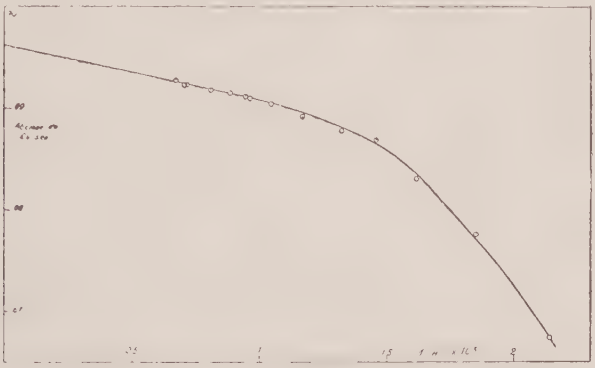

Fig. 11. — Saturation du fer.

centimètres, avec $r = 2042$ ohms, en fonction de l'inverse du champ interne. On atteint la partie rectiligne de la courbe de saturation où l'aimantation peut s'écrire $\sigma = \sigma_\infty (1 - a/H)$ avec $a = 8{,}6$. La saturation de l'échantillon étudié dans un champ infini correspondrait donc à 69,70 cm. Avec $r = 1038$ ohms, une abcisse du curseur sur le pont de 1 cm. correspond donc à 1,908 C. G. S.

b) *Fer de Suède.* — La Société des Aciéries et Forges de Firminy a donné pour un échantillon qu'elle a mis à ma disposition l'analyse suivante : carbone : 0,005 % ; manganèse : traces; silicium : 0,015 % ; phosphore : 0,018 % ; soufre : 0,005 % ; fer, par différence : 99,957 %. A l'aide du tableau de corrections de Steinhaus, en particulier, on prévoit une saturation de 217,72.

En opérant sur 193,7 mg, j'ai trouvé ainsi 1,910 C. G. S. par centimètre du pont avec $r = 1038$ ohms. Pour cet échantillon, l'approche à la saturation était moins bonne (l'épaisseur était 0,3 mm. et $a = 14$).

En définitive, j'ai admis comme constante de l'appareil *1,909* C. G. S. par centimètre avec une erreur inférieure au millième.

CHAPITRE IV

Champ coercitif du cobalt.

§ 16. — **Champ coercitif du cobalt massif.** — Le cobalt utilisé, fourni par la Société des Aciéries Electriques d'Ugine, contenait 0,5 % d'impuretés se répartissant comme suit : C : 0,2; Si : 0,05; Fe : 0,13; Ni : 0,0; Mn : 0,05; Cu : 0,1; S : 0,01.

J'ai vérifié, par un recuit de plusieurs heures à 350°-400°, que le champ coercitif n'était pas modifié : l'échantillon semble donc homogène et formé tout entier de la variété α stable au-dessous de 400°.

Pour faire la mesure de H_c, j'ai saturé dans le champ de 16.000 gauss d'un électro-aimant, puis porté l'échantillon sur la balance décrite dans les chapitres précédents. J'ai déterminé l'aimantation rémanente apparente et tracé le cycle à partir de ce point jusqu'au delà du changement de signe de l'aimantation. On trouve ainsi des valeurs de H_c de l'ordre de 50 à 60 gauss, variables suivant les échantillons. Elles sont tout à fait comparables à celle de 55,2 antérieurement observée (22).

§ 17. — **Champ coercitif du cobalt pulvérisé.** — Des cylindres de cobalt de même origine que le précédent ont été pulvérisés dans un mortier en acier. On a séparé à l'aide de tamis de 40 mailles par pouce à 200 mailles par pouce les grains de diverses grosseurs.

L'expérience a montré qu'il était nécessaire, pour avoir des mesures reproductibles de champ coercitif, d'agglomérer les grains à l'aide de paraffine, par exemple. On évite ainsi les retournements qui se traduisent dans le tracé des cycles par des coudes brusques. On trouvera au tableau II les résultats obtenus en saturant, comme on l'a fait pour le cobalt massif, les échantillons dans un champ de 16.000 gauss.

Tableau II.

Grosseur	>40	40-80	80-100	100-120	120-140	140-160	160-180	180-200	<200
H_c	152,6	168,2	167,5	168,0	168,0	165,5	163,5	157,8	157,8

Le champ coercitif est donc près de trois fois plus grand que pour le cobalt massif, et aucune relation simple n'apparaît entre le diamètre des grains et le champ coercitif.

En vue de vérifier si l'augmentation du champ coercitif était due au procédé de pulvérisation, j'ai réduit un cylindre de cobalt en poudre en le meulant sous l'eau. Le produit ainsi obtenu est exempt d'oxygène (1). Au microscope, il présente l'aspect de copeaux. La fraction comprise entre les tamis 120 et 200 a un champ coercitif de 39,8 gauss; la fraction qui passe à travers le tamis 200 donne $H_c = 36$ gauss.

Enfin, si l'on concasse au mortier de porcelaine cette dernière fraction, son champ coercitif passe à 44 gauss.

Les valeurs élevées du champ coercitif qui ont été observées ne peuvent donc être attribuées à l'état de division. Elles sont dues à une déformation du réseau par compression (2) : un recuit à température assez élevée pour produire un relâchement des tensions internes les réduit notablement (§ 19).

Le meulage produisant une destruction du réseau s'accompagne au contraire d'une diminution de H_c.

§ 18. — **Champ coercitif du cobalt comprimé.** — Pour montrer que l'augmentation de H_c est bien due à l'action mécanique, j'ai comprimé à la presse hydraulique un échantillon de cobalt. Sous l'effet d'une pression assez forte il se désagrège, et lorsque la force a atteint 5.000 kilos, soit environ 10.000

(1) Je remercie M. Aubry, d'avoir bien voulu en faire l'analyse.

(2) La même hypothèse a été faite par Kussman et Scharnow (26) pour rendre compte de l'augmentation de H_c dans les solutions hétérogènes de cobalt.

kilos/cm², on peut pulvériser l'échantillon en grains de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre sans effort. La figure 12 donne les valeurs de H_c en fonction de la force qui a été appli-

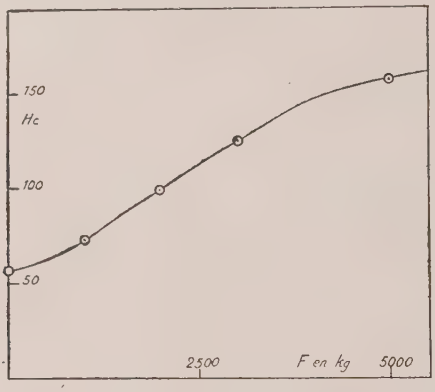

Fig. 12. — Champ coercitif du cobalt comprimé.

quée à l'échantillon. Les valeurs obtenues par compression tendent bien vers celle qui a été observée pour le cobalt pulvérisé.

§ 19. — **Recuit à haute température.** — L'effet du recuit sur le cobalt massif a déjà été étudié (22). Je me suis borné à la vérification de l'abaissement du champ coercitif, d'une part dans le cas d'un échantillon du cobalt industriel, d'autre part pour une des poudres.

J'ai chauffé dans l'hydrogène à 750° pendant trois heures, puis entre 350° et 400° pendant quatre heures pour revenir à la variété α.

Le champ coercitif de l'échantillon massif passe dans ces conditions de 50 à 30 gauss. Le champ coercitif de la poudre revient de 168,2 à 53 gauss.

Le champ coercitif doit donc être attribué aux tensions internes : s'il était dû à l'apparition d'un grain microscopique sous l'effet des déformations, comme cela se produit pour le fer, par exemple (8) (9), un chauffage à 750° ne suffirait pas à le réduire dans de telles proportions.

§ 20. — **Conclusion.** — Sous l'effet d'une compression apparaissent dans le cobalt des déformations du réseau qui s'accompagnent d'une forte augmentation du champ coercitif. Lorsque les tensions internes deviennent trop fortes, le métal se désagrège.

On peut rapprocher cette augmentation de celle qui a été observée pour les autres métaux ferromagnétiques (23) lorsqu'on les soumet à des déformations. Toutefois, les valeurs atteintes avec le cobalt sont notablement plus grandes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. de Physique,* X, **5**, 1926, p. 153.
(2) P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. de Physique,* X, **12**, 1929, p. 280.
(3) F. Kohlrausch. — *Praktische Physik,* Teubner, Leipzig, 1935, p. 610.
(4) W. Steinhaus, A. Kussman et E. Schoen. — *Physik. Zeitsch.,* **38**, 1937, p. 777.
(5) C. W. Davis et M. Hartenheim. — *Rev. Sci. Inst.,* **7**, n° 3, 1936, p. 147.
(6) V. H. Gottschalk. — *Physics,* **6**, 1935, p. 127.
(7) R. Forrer. — *J. de Physique,* VI, **7**, 1926, p. 110.
(8) G. J. Sizoo. — *Z. Physik,* **51**, 1928, p. 557.
(9) G. J. Sizoo. — *Z. Physik,* **53**, 1929, p. 449.
(10) L. W. Mc Keehan. — *Rev. Sci. Inst.,* **5**, 1934, p. 265.
(11) P. Weiss et G. Foex. — *J. de Physique,* IV, **1**, 1911, p. 274.
(12) G. Foex et R. Forrer. — *J. de Physique,* VI, **7**, 1926, p. 180.
(13) W. Sucksmith. — *Congrès du magnétisme,* Strasbourg, 1939.
(14) J. L. Snoek. — *Physica,* **13**, 1936, p. 855.
(15) P. Weiss. — *J. de Physique,* **4**, 1905, p. 469.
(16) G. Bruhat. — *Cours d'Electricité,* Masson, Paris, 1934.
(17) Mascart. — *Traité d'Electricité,* t. I, Paris, 1882, p. 398.
(18) Maxwell. — *Electricity and Magnetism,* 1892, p. 356.
(19) R. Gans. — *Ann. der Physik,* IV, **27**, 1908, p. 1.
(20) E. Madelung. — *Physik. Zeitsch.,* **13**, 1912, p. 436.
(21) L. Néel. — *J. de Physique,* VII, **4**, 1933, p. 118 S.
(22) E. Maurer. — *Kruppsche Monatshefte,* **4**, 1923, p. 169.
(23) *Handbuch der Metallphysik.* — G. Masing, Leipzig, 1935, Beitrag Borelius.
(24) Bitter et Kaufmann. — *Rev. Sci. Inst.,* 1939.
(25) G. J. Sizoo. — *Ann. der Physik,* V, **3**, 1929, p. 270.
(26) A. Kussmann et Scharnow. — *Z. Physik,* **54**, 1929, p. 8.
(27) P. Curie. — Thèse, Paris, 1897.

TABLE DES MATIÈRES

A. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES SOLUTIONS LIQUIDES DE MÉTAUX DE TRANSITION DE LA FAMILLE DU FER

INTRODUCTION 2

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

1. — La technique expérimentale 4
2. — L'exposé des résultats 5

CHAPITRE II

Les alliages du manganèse.

3. — Travaux antérieurs 7
4. — Les alliages Au-Mn 10
5. — Les alliages Ag-Mn 12
6. — Les alliages Cu-Mn 12
7. — Les alliages Sb-Mn 12
8. — Les alliages avec le zinc et l'étain 14
9. — Caractères communs aux solutions de manganèse 16

CHAPITRE III

Les alliages du fer.

10. — Travaux antérieurs 18
11. — Les alliages Au-Fe 19
12. — Les alliages Zn-Fe 22
13. — Les alliages Sb-Fe 22
14. — Caractères communs aux solutions du fer 22

CHAPITRE IV

Les alliages du cobalt.

15. — Travaux antérieurs 24
16. — Les alliages Au-Co..... 24
17. — Les alliages Sb-Co..... 26
18. — Addition d'antimoine à un alliage Au-Co..... 27
19. — Caractères communs aux alliages de cobalt..... 27

CHAPITRE V

Les alliages du nickel.

20. — Travaux antérieurs 29
21. — Les alliages Au-Ni..... 30
22. — Autres alliages du nickel..... 32

CHAPITRE VI

Les alliages du chrome.

23. — Les alliages Sb-Cr..... 34

CHAPITRE VII

Conclusions de cette étude.

24. — Les résultats pour les alliages très dilués..... 36
25. — L'influence de la concentration..... 37
26. — Installation pour des mesures à 2000° K..... 37

CHAPITRE VIII

Propriétés des métaux et alliages.

27. — La théorie électronique des métaux..... 40
28. — Les règles de structure des alliages de Hume-Rothery..... 42
29. — Règles de Hume-Rothery et théorie des métaux..... 44

CHAPITRE IX

La théorie des propriétés magnétiques.

30. — Paramagnétisme à loi de Curie et de Weiss..... 47
31. — Paramagnétisme constant 51

32. — Paramagnétisme de bandes 52
33. — Alliages de Ni, Pd et Pt avec les métaux monovalents 53
34. — Equilibre d'ions 55
35. — L'interprétation des résultats relatifs aux solutions liquides. 57

CHAPITRE X

Alliages contenant des ions d'une seule espèce.

36. — Moment et champ moléculaire à la dilution limite 59
37. — Configuration électronique des métaux de transition 60
38. — Les alliages du manganèse 62
39. — Les alliages Fe-Au et Co-Au 66

CHAPITRE XI

Alliages contenant un mélange d'ions.

40. — Les solutions à paramagnétisme constant 68
41. — Les solutions du manganèse dans les métaux polyvalents 69
42. — Solutions de fer et de cobalt 69

CHAPITRE XII

Conclusions de cette étude.

43. — Résultats au point de vue de l'état électronique des métaux dissous 71

44. — Résultats au point de vue du paramagnétisme 71
Bibliographie 73

B. — DESCRIPTION D'UN APPAREIL DE MESURES FERROMAGNÉTIQUES APPLICATION A LA MESURE DU CHAMP COERCITIF DU COBALT PULVÉRISÉ

Introduction 75

CHAPITRE PREMIER

Choix d'une méthode de mesure.

1. — Les méthodes d'induction 76
2. — Les méthodes magnétométriques..... 77
3. — Les méthodes d'attraction..... 78

CHAPITRE II

Description de l'appareil.

4. — Principe de la méthode..... 79
5. — La balance de translation..... 79
6. — Le dynamomètre à aimant permanent..... 81
7. — La mesure du rapport i'/i..... 84
8. — Le champ uniforme..... 86
9. — Le champ non uniforme..... 88
10. — Centrage des bobines et de l'échantillon..... 89

CHAPITRE III

Exécution des mesures. Etalonnages.

11. — Description d'une mesure..... 92
12. — Perturbation due au champ h..... 92
13. — Précision d'une mesure..... 95
14. — Procédés d'étalonnage 96
15. — Mesure de la saturation du fer..... 96

CHAPITRE IV

Champ coercitif du cobalt.

16. — Champ coercitif du cobalt massif..... 98
17. — Champ coercitif du cobalt pulvérisé..... 98
18. — Champ coercitif du cobalt comprimé..... 99
19. — Recuit à haute température..... 100
20. — Conclusion 101

Bibliographie 102

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Propriétés chimiques des aciers.

VU ET APPROUVÉ :
Clermont-Ferrand, le 24 Septembre 1941.
Le Doyen de la Faculté des Sciences de Strasbourg,
A. DANJON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Clermont-Ferrand, le 24 Septembre 1941.
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg.
Pour le Recteur :
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
A. DANJON.

IMP. ALLIER PÈRE & FILS GRENOBLE.